



UNIVERSIDADE DE ÉVORA

ESCOLA DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA

DEPARTAMENTO DE FITOTECNIA

ESTABILIZAÇÃO TARTÁRICA EM VINHOS

Madalena Simões

Orientação: Doutora Maria João Pires de Bastos Cabrita

Co-Orientação: Doutora Sofia Cristina Gomes Catarino

Mestrado em Viticultura e Enologia

Dissertação

Évora, 2014



UNIVERSIDADE DE ÉVORA

ESCOLA DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA

DEPARTAMENTO DE FITOTECNIA

ESTABILIZAÇÃO TARTÁRICA EM VINHOS

Madalena Simões

Orientação: Doutora Maria João Pires de Bastos Cabrita

Co-Orientação: Doutora Sofia Cristina Gomes Catarino

Mestrado em Viticultura e Enologia

Dissertação

Évora, 2014

Boa é a vida, mas melhor é o vinho.

Fernando Pessoa [1888-1935]

*Aos que em mim acreditaram,
À memória dos que já não tenho...*

Agradecimentos

É garantido que, NINGUÉM É TÃO ALGUÉM... QUE NUNCA TENHA PRECISADO DE NINGUEM! Assim, quero manifestar a minha gratidão e reconhecimento àqueles que de alguma forma contribuíram para a realização deste projeto;

À professora Doutora Maria João Pires de Bastos Cabrita, pela orientação científica e ensinamentos concedidos, assim como pelo apoio, compreensão, disponibilidade e porque não amizade, sempre demonstrados.

À Doutora Sofia Cristina Gomes Catarino, pela colaboração, empenho, confiança e interesse a que se propôs para a realização desta dissertação.

À Carmim, Cooperativa Agrícola de Reguengos de Monsaraz, representada na sua Direção, pela oportunidade concedida para a realização deste estudo. Também ao Engenheiro Rui Veladas, e a todos os colaboradores envolvidos durante as várias etapas do mesmo, transmito uma palavra de agradecimento.

À AEB, bioquímica e aos seus colaboradores, José Manuel Alvarez, Ari de Mari, Ana Clemente e Diogo Bonito, pela disponibilidade manifestada durante a investigação.

Aos colegas da turma do Mestrado de Viticultura e Enologia, àqueles que sempre mostraram lealdade, pelas inúmeras horas de partilha, convívio, amizade e apoio durante esta jornada. Também aos docentes do curso, pelos ensinamentos e experiências partilhadas, deixo o meu reconhecimento.

Aos colaboradores do laboratório da Mitra (Universidade de Évora), sem os quais teria sido mais difícil a concretização dos objetivos propostos.

Aos meus pais José e Maria, mentores de uma vida, um especial e enaltecido agradecimento pela confiança em mim depositada, pelo seu apoio, e infindáveis amor e carinho sempre concedidos nas horas boas e menos boas. Sem eles não seria hoje a pessoa que sou.

Aos meus filhos Daniela e Jorge, *passageiros* que me acompanharam e sempre acompanharão na estrada da vida, pelo orgulho que tendes em mim, pelo amor e compreensão manifestados mesmo nos momentos de “ausência” e principalmente pelo estímulo, que sem saberem, me incentiva a continuar. São vocês a razão que me faz chegar mais além.

A ti que um dia escreveste, “ ... pela confiança depositada em mim ao longo de todos estes anos de vida e partilha, e pelo amor e carinho que ainda hoje me é dado e me incita a continuar”..., faço minhas as tuas palavras, e do mais íntimo do meu ser, te

agradeço por me teres dado a oportunidade de um dia poder ouvir pronunciar a palavra “tia”.

Ao meu sobrinho e afilhado Guilherme, tesouro que sempre ambicionei, és e continuarás a ser um incentivo de esperança no futuro dando sentido à vida.

À Stela, irmã que nunca tive, e ao meu afilhado Diogo, o meu obrigada por terem cruzado o meu caminho, e pela oportunidade que me deram de poder partilhar a vossa vida.

A alguém muito especial, meu porto de abrigo, onde tantas vezes á deriva, consegui chegar. Jamais esquecerei o apoio, a cumplicidade e incentivo carinhosamente manifestados, que não me deixaram desistir nas muitas horas de desencanto. Foi também por ti que continuei... Como um dia disseste, “há coisas que não se explicam...”. Obrigada por existires, obrigada por estares aí.

Por último, uma palavra de elevada gratidão aos meus verdadeiramente amigos, àqueles que não me deixaram cair ou simplesmente me ajudaram a levantar ao longo desta caminhada turbulenta. Uma especial manifestação de carinho e amizade à Magda e ao Rui agora noutra estatuto, à Marília e à Cláudia, à Andreia por tudo o que já partilhámos, e ao Paulo. São estes, fiéis representantes de outros cujo nome não menciono, mas que não ficaram esquecidos. Obrigada pelo tempo que me despenderam em momentos menos bons, obrigada por tantas vezes terem sido e ainda serem os ouvintes do meu silêncio..., obrigada pela força, partilha e alento que desinteressadamente me concederam. Cada um tem garantidamente um lugar especial no meu coração.

Na certeza que, *o que está gravado no coração, a memória jamais esquecerá...*,

... A todos agradeço e, na esperança de ter correspondido aos vossos anseios e expetativas, o meu OBRIGADA.

Índice

Índice de Tabelas	ix
Índice de Figuras	x
Lista de Anexos	xi
Lista de Abreviaturas.....	xi
Resumo.....	xii
Abstract	xiii
Introdução	1
Capítulo I.....	5
1. CONSTITUIÇÃO ÁCIDA DO VINHO	5
1.1. Os ácidos orgânicos do vinho.....	5
1.1.1. Ácido tartárico e ácido málico.....	5
1.1.1.1. Ácido tartárico	6
1.1.1.2. Ácido málico	7
2. CONSTITUIÇÃO MINERAL DO VINHO.....	8
2.1. Potássio e cálcio.....	8
3. ESTABILIDADE TARTÁRICA.....	10
3.1. Precipitações tartáricas.....	10
3.1.1. Hidrogenotartarato de potássio.....	14
3.1.2. Tartarato neutro de cálcio	21
3.1.3. Comparação da precipitação do tartarato neutro de cálcio e do hidrogenotartarato de potássio	25
3.1.4. Estabilização do tartarato neutro de cálcio	26
4. TESTES DE AVALIAÇÃO DA INSTABILIDADE TARTÁRICA	27
4.1. Teste de permanência no frio	27
4.2. Teste de <i>minicontato</i>	28
4.3. Teste de Würdig.....	29
4.3.1. Conceito de temperatura de saturação.....	30
4.3.2. Procedimento para determinação da temperatura de saturação	31
4.3.3. Relação entre a temperatura de saturação e temperatura de estabilização	34

4.4.	Avaliação do grau de instabilidade tartárica.....	35
4.5.	<i>Software</i> de cálculo <i>Mextar</i> ®	36
4.6.	Teste baseado no pH e nos teores alcoólico e ácido tartárico do vinho	36
5.	MÉTODOS DE ESTABILIZAÇÃO TARTÁRICA	37
5.1.	Estabilização física	37
5.1.1.	Estabilização pelo frio	37
5.1.2.	Estabilização por osmose inversa	43
5.1.3.	Estabilização por diminuição do estado de sobressaturação	43
5.1.3.1.	Estabilização por eletrodialise.....	43
5.1.3.2.	Permuta iónica	45
5.2.	Estabilização química	56
5.2.1.	Ácido metatartárico	56
5.2.2.	Manoproteínas de leveduras	58
5.2.3.	Carboximetilcelulose.....	60
Capítulo II	63
1.	OBJECTIVOS DO ESTUDO.....	63
2.	MATERIAIS E MÉTODOS	64
2.1.	Vinhos.....	64
2.1.1.	Vinhos tintos e brancos.....	64
2.2.	Identificação das amostras.....	66
2.3.	Delineamento experimental	67
2.4.	Ácido metatartárico	68
2.5.	Resinas de troca catiónica.....	68
2.6.	Tratamentos aplicados.....	70
2.7.	Equipamento de permuta catiónica	70
2.8.	Determinações analíticas	71
2.8.1.	Análise sumária dos vinhos	71
2.8.2.	Determinação do teor de ácido tartárico	71
2.8.3.	Determinação do teor de potássio.....	71
2.8.4.	Determinação do teor de cálcio	72
2.8.5.	Avaliação da estabilidade tartárica	72
2.8.6.	Determinação de compostos fenólicos e características cromáticas	72
2.9.	Tratamento estatístico.....	73

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	74
3.1. Determinações analíticas	74
3.1.1. Análise físico-química dos vinhos testemunha	74
3.1.2. pH.....	75
3.1.3. Acidez total.....	76
3.1.4. Ácido tartárico	77
3.1.5. Cálcio.....	78
3.1.6. Potássio	80
3.1.7. Componentes da cor	81
3.1.7.1. Intensidade da cor	81
3.1.7.2. Tonalidade.....	82
3.1.7.3. Polifenóis totais	83
3.1.7.4. Flavonóides	84
3.1.7.5. Antocianinas totais	85
3.1.8. Estabilidade tartárica	86
3.1.8.1. Teste de minicontato.....	86
3.1.8.2. Temperatura de saturação.....	89
CONCLUSÕES	91
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	94
ANEXOS	105

Índice de Tabelas

Tabela 1: Solubilidade em água a 20 °C do ácido L-tartárico e dos seus principais sais presentes no vinho	12
Tabela 2: Percentagem de vinho tratado utilizada no lote final.....	65
Tabela 3: Identificação/descrição das amostras dos ensaios	66
Tabela 4: Resultado da análise físico-química dos vinhos testemunha	74
Tabela 5: Valores de pH dos vinhos tintos.....	75
Tabela 6: Valores de pH dos vinhos brancos	75
Tabela 7: Valores da acidez total (g H ₂ T/L) nos vinhos tintos.....	76
Tabela 8: Valores da acidez total (g H ₂ T/L) nos vinhos brancos	76
Tabela 9: Teor do ácido tartárico (g/L) nos vinhos tintos.....	77
Tabela 10: Teor de ácido tartárico (g/L) nos vinhos Brancos	77
Tabela 11: Teor de cálcio (mg/L) nos vinhos tintos.....	78
Tabela 12: Teor de cálcio (mg/L) nos vinhos brancos	78
Tabela 13: Teor de potássio (mg/L) nos vinhos tintos	80
Tabela 14: Teor de potássio (mg/L) nos vinhos brancos	80
Tabela 15: Valores da intensidade da cor nos vinhos tintos	81
Tabela 16: Valores da cor nos vinhos brancos.....	81
Tabela 17: Valores da tonalidade nos vinhos tintos.....	82
Tabela 18: Teor de polifenóis totais (mg (+)catequina/L) nos vinhos tintos	83
Tabela 19: Teor de polifenóis totais (mg (+)catequina/L) nos vinhos brancos.....	83
Tabela 20: Teor de flavonoides totais (mg/L) nos vinhos tintos.....	84
Tabela 21: Teor de flavonoides não antocianicos (mg/L) nos vinhos tintos	85
Tabela 22: Teor de antocianas totais (mg/L) nos vinhos tintos	85
Tabela 23: Valores da variação da condutividade elétrica - ΔC ($\mu S/cm$) nos vinhos tintos	86
Tabela 24: Valores da variação da condutividade elétrica - ΔC ($\mu S/cm$) nos vinhos brancos	86
Tabela 25: Valores da temperatura de saturação (°C) nos vinhos tintos.....	89
Tabela 26: Valores da temperatura de saturação (°C) nos vinhos brancos	89

Índice de Figuras

Figura 1: Estrutura do ácido tartárico presente nas uvas.....	6
Figura 2: Estrutura do ácido málico presente nas uvas.....	7
Figura 3: Estrutura dos sais do ácido tartárico.....	11
Figura 4: Determinação das curvas exponenciais de solubilidade (A) e hipersolubilidade (B) do hidrogenotartarato de potássio num vinho.....	13
Figura 5: Estrutura do tartarato neutro de cálcio	22
Figura 6: Determinação da temperatura de saturação (Tsat) de um vinho, pelo método do gradiente de temperatura.....	32
Figura 7: Determinação da temperatura de saturação de um vinho, em função da variação da condutividade a 20 °C ($\Delta L_{20\text{ }^{\circ}\text{C}}$), antes e após a adição de cristais de THK. 33	
Figura 8: Esquema de um empilhamento de eletrodiálise e detalhe de uma membrana	45
Figura 9: Esquema do princípio de permuta iónica.....	46
Figura 10: Fórmula de estrutura dos copolímeros, estireno e divinilbenzeno.....	49
Figura 11: Fórmula de estrutura do poliestireno polimerizado sulfonado	50
Figura 12: Reação de clorometilação do polímero poliestireno	51
Figura 13: Fórmula de esterificação das celuloses ($R- [OH]^3$) por cloroacetato de sódio em meio alcalino.....	61
Figura 14: Delineamento experimental	67
Figura 15: Estrutura química e composição de uma resina de permuta catiónica fortemente ácida	69
Figura 16: Resina <i>pHStab</i> ; resina catiónica fortemente ácida	70
Figura 17: Resultados da estabilização tartárica pelo teste de minicontato nos vinhos tintos ($\Delta \mu\text{S/cm}$)	88
Figura 18: Resultados da estabilização tartárica pelo teste de minicontato nos vinhos brancos ($\mu\text{S/cm}$).....	88

Lista de Anexos

Anexo I: Ficha técnica do ácido metatartárico *Metavimon*

Anexo II: Procedimento de utilização e Ficha de segurança *pHStab*

Anexo III: Equipamento de troca catiónica *StabyMatic 500*

Anexo IV: Características técnicas do equipamento *StabyMatic 500*

Anexo V: Equipamento para determinação da estabilidade tartárica e Unidade de medição.

Anexo VI: *Poster “A estabilização tartárica de vinhos”*

Lista de Abreviaturas

AT – Vinho, adicionado de ácido tartárico até pH idêntico ao VR

ATF – Vinho adicionado de ácido tartárico até pH idêntico ao VR e sujeito a tratamento por frio

CMC – Carboximetilcelulose

FTIR – Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de *Fourier*

GIT – Grau de Instabilidade Tartárica

GP – Grau de Polimerização

GS – Grau de substituição

MC – Minicontato

NTU – Unidades Nefelométricas de Turbidez

OIV – Organização Internacional da Vinha e do Vinho

RIC – Resina de Intercâmbio Catiónico

T – Testemunha

TCa – Tartarato Neutro de Cálcio

TF – Vinho testemunha tratado por frio

THK – Hidrogenotartarato de Potássio

V – Vinho

VAM – Vinho adicionado de ácido metatartárico

VR – Vinho tratado por resinas

Resumo

A instabilidade do vinho em relação ao ácido tartárico e seus sais é ainda um problema para os produtores de vinhos, sendo a estabilização tartárica dos mesmos, uma prática corrente em enologia.

A eliminação de uma fração do ácido tartárico é geralmente conseguida pela sua precipitação pelo frio, com intervenção de catiões presentes no vinho, nomeadamente potássio (K) e cálcio (Ca). Existem no entanto outras alternativas, como por exemplo resinas de troca iónica que removem os catiões K e Ca, evitando a precipitação do ácido tartárico.

Este estudo pretende contribuir para a compreensão do fenómeno de precipitação deste ácido nas formas de tartarato de cálcio e de hidrogenotartarato de potássio, avaliando a estabilidade tartárica em diferentes vinhos brancos e tintos, de seis ensaios feitos à escala industrial com recurso a um equipamento de troca iónica de permutadores catiónicos, comparativamente a outras técnicas tradicionais de estabilização tartárica, como sejam o tratamento pelo frio e o tratamento com a adição de ácido metatartárico.

O estudo efetuado permitiu concluir que a utilização do equipamento de troca iónica conduz a vinhos estáveis do ponto de vista tartárico, sendo que as principais alterações nas características dos vinhos se verificam nos valores de pH e da acidez total, com consequências na cor dos vinhos, especialmente no caso dos vinhos tintos.

Palavras-chave: vinho, estabilidade tartárica, troca iónica, estabilização por frio, ácido metatartárico

Tartrate Stabilization of Wine

Abstract

Wine instability concerning tartaric acid and its salts is still a difficult problem for wine producers, as tartaric stabilization is a normal practice in winemaking.

The elimination of some tartaric acid occurs normally through its precipitation at low temperatures, with intervention of cations present in wine, mainly potassium (K) and calcium (Ca).

Nowadays ion exchange resins can be used to remove K and Ca cations, avoiding tartaric acid precipitation.

This study aims to gain insight of tartaric acid precipitation phenomena, either in the form of calcium tartrate or potassium hydrogen tartrate, evaluating the tartaric stability of white and red wines using an equipment of ion exchange and comparing it with the traditional tartaric stabilization methods, cold stabilization and metatartaric acid.

Tartaric acid content by HPLC and cations by flame atomic absorption spectrometry were determined. Tartaric stability was evaluated by mini contact and saturation temperature methods.

With the use of the ion exchange resins, stable wines were obtained. Differences in pH and total acidity were also observed with consequences in color, especially regarding red wines.

Key-Words – wine, tartaric stability, ionic exchange, metatartaric acid

Introdução

A estabilidade tartárica dos vinhos antes do enchimento, quase sempre uma imposição no contexto concorrencial, é uma questão que não raras vezes é motivo de preocupação dos enólogos e produtores de vinhos.

A precipitação do ácido tartárico por cristalização espontânea em condições naturais é um fenómeno natural da evolução do vinho que, não sendo totalmente previsível, pode ocorrer durante a vinificação, estágio ou depois do enchimento, e sobretudo durante a conservação. Justificam-se então por estas razões os tratamentos de estabilização tartárica a que o vinho é sujeito.

A pretensão de evitar a ocorrência da precipitação de cristais em vinhos embalados prende-se com o facto de esta ser encarada, de um modo geral, como um fator depreciativo. Mesmo não havendo alterações na qualidade do produto devido á sua inocuidade, a presença de sedimentos pode levar a perdas económicas relevantes devido ao desconhecimento por parte dos consumidores da natureza destes depósitos.

Assim, garantir uma perfeita estabilidade físico-química dos vinhos, tornou-se para qualquer produtor um objetivo imperativo a atingir, de modo a satisfazer as exigências do consumidor e garantir a imagem do produto e do próprio produtor (Couto, 2008).

Desde há algum tempo que o fenómeno de precipitação dos sais do ácido tartárico, principalmente hidrogenotartarato de potássio e tartarato neutro de cálcio, tem sido objetivo de investigação e estudo tendo em vista a compreensão do processo físico-químico que originava o aparecimento de cristais nas embalagens dos vinhos. A contínua investigação procurou, e ainda procura, encontrar soluções impeditivas do aparecimento destas precipitações, através da aplicação de tratamentos. Estes podem ser de índole física ou química, ou ainda através de processos de adição ou subtração, em virtude de nos últimos anos se ter vindo a assistir a um aumento dos teores de potássio e de cálcio nos mostos e nos vinhos, associados à subida significativa do pH.

É no entanto indispensável ter em consideração o tipo de tratamentos utilizados para estabilizar os vinhos sob o ponto de vista tartárico, pois estes podem por vezes ter efeitos secundários, afetando de forma negativa as propriedades sensoriais dos mesmos, ou mesmo a cor dos vinhos tintos. É por isso de extrema importância escolher o processo que melhor se adequa do ponto de vista químico e organolético, não esquecendo também o aspeto económico. Nesta última vertente, a escolha de um sistema de estabilização tartárica que simultaneamente possa apresentar versatilidade, sendo fácil de controlar, de baixo custo e com um impacto organolético mínimo, é sem dúvida uma mais-valia. Assim, o trabalho de investigação de entendidos e produtores tem-se centrado na otimização dos processos já existentes ou na

avaliação de novos processos em fase de experimentação industrial para obtenção de produtos seguros ao menor custo e com menor impacto ambiental.

O produto vinho apresenta-se como uma mistura complexa de muitas espécies químicas originárias na sua maioria das uvas, e outras produzidas pelas leveduras durante a fermentação. Os principais componentes do vinho são água, álcoois, poliálcoois, ácidos orgânicos, compostos fenólicos, proteínas e outras substâncias nitrogenadas, polissacarídeos, minerais e vitaminas (Garzón, 2011).

Dos ácidos orgânicos, o ácido tartárico e o ácido málico são os principais ácidos das uvas e do vinho, sendo a uva o único fruto cultivado, de origem europeia, onde se acumulam quantidades significativas de ácido tartárico.

Nas uvas, especificamente o isómero L(+)-tartárico pode atingir 20 g/L no estado fenológico do pintor, e entre 3,8 e 11,3 g/L na maturação. Após o período ótimo de maturação das uvas, o teor de ácido tartárico dos mostos daí resultantes, poderá situar-se apenas em quantidades entre 2 e 6 g/L (Ribéreau-Gayon *et al.*, 2006), podendo variar conforme a região, a casta, o tipo do solo e as práticas culturais.

O floema permite a translocação de açúcares provenientes da fotossíntese. Também, o potássio é um dos raros elementos minerais translocados pela seiva através desta via. Assim, durante a maturação, o aumento da concentração de potássio na uva está diretamente relacionado com a acumulação cinética do açúcar (Schaller *et al.*, 1992, *cit. in* Andrade, 2012). Sendo o potássio o principal catião do vinho, a sua concentração no produto final é frequentemente elevada, com teores entre 0,5 e 2 g/L (Ribereau-Gayon *et al.*, 2006).

Já o teor de cálcio no vinho pode variar entre 30 a 200 mg/L (Flanzy, 2003), e depende não só da quantidade deste composto existente nas uvas, mas também das operações tecnológicas e das condições de armazenamento utilizadas. No entanto, pelo facto de ser bivalente é mais reativo que o potássio na precipitação e floculação de colóides (Ribereau-Gayon *et al.*, 1998).

Tendo os iões potássio e cálcio papel preponderante na formação de cristais, para prevenir a precipitação do ácido tartárico por cristalização espontânea, recorre-se tradicionalmente a duas técnicas de estabilização tartárica: a estabilização física e a estabilização química, sendo a primeira a mais antiga e a mais usada.

Através do tratamento físico por frio, o objetivo é de forma preventiva, provocar a cristalização para eliminar as substâncias em sobressaturação, sendo estas depois retiradas do vinho (Ribereau-Gayon *et al.*, 2006). Neste processo, a solubilidade dos sais do ácido tartárico é reduzida para valores inferiores aos das suas constantes de solubilidade forçando a separação do excesso de sais. Este tratamento não é no entanto, totalmente eficaz para o tartarato neutro de cálcio (Lazanta e Gómez, 2012).

Com a estabilização química pretende-se bloquear a sobressaturação do meio. Para tal são usados aditivos inibidores capazes de impedir as precipitações a longo prazo (Ribereau-Gayon *et al.*, 2006).

Mais recentemente a estabilização tartárica por diminuição do estado de sobressaturação do meio tem sido experimentada com a aplicação de um processo de substituição promovido por resinas de troca de iões, recorrendo a permutadores catiónicos. Este processo, autorizado desde 2009, (Regulamento (CE) N° 606/2009), abriu um novo campo de ação alternativo nos procedimentos para este tipo de estabilização (Lazanta e Gómez, 2012; Jimeno *et al.*, 2013).

Esta técnica é um processo físico, extrativo, no qual os iões de uma certa carga contidos no vinho são substituídos por uma quantidade equivalente de outros iões da mesma carga, cedidos por um permutador.

Segundo a definição do OIV (2000), em enologia a permuta iónica é a troca reversível de iões entre um líquido e um sólido, na qual o primeiro não sofre alterações substanciais. O sólido, é uma resina sintética insolúvel, permeável, que pode trocar os iões com o líquido - o vinho, com o qual está em contacto.

Nos EUA, este processo é largamente utilizado, com recurso a permutadores catiónicos e aniónicos e após o vinho ser sujeito ao tratamento pelo frio. Recentemente, alguns estudos demonstraram a possibilidade de utilização deste tipo de tratamento diretamente sem a necessidade de arrefecimento do vinho (Doublier, 1998; *cit. in* Mira, 2004).

Uma das questões que se coloca quando falamos de permuta catiónica direta no vinho é a retenção de polifenóis e polissacarídeos (colóides protetores) pelas resinas, com consequente e possível alteração do estado coloidal e da prova organolética. Para minimizar as alterações a este nível, o controlo do processo deve recorrer a testes de estabilidade tartárica, uma vez que o tratamento é feito a partir do loteamento de uma determinada percentagem de vinho tratado com vinho não tratado.

O presente estudo teve como objetivo, a avaliação e comparação da estabilidade tartárica de vinhos tintos e brancos, sujeitos aos tratamentos físico, químico e de substituição, mais especificamente, tratamento pelo frio, tratamento com a adição de ácido metatartárico e tratamento por resinas de troca catiónica, respetivamente. Pretendeu-se também compreender os fenómenos de precipitação do ácido tartárico nas formas de tartarato de cálcio e de hidrogenotartarato de potássio.

Procurou-se ainda perceber se o tratamento efetuado por resinas permutadoras de iões teve impacto no que se refere à constituição fenólica, mineral e ácida dos vinhos, comparativamente aos outros dois tratamentos utilizados.

O documento apresentado é composto por dois capítulos; no primeiro capítulo apresenta-se a revisão bibliográfica efetuada sobre o tema.

O segundo capítulo diz respeito ao ensaio experimental, desenvolvido na Carmim – Cooperativa Agrícola de Reguengos de Monsaraz, produtora de vinhos, situada no Alto Alentejo, Portugal. Para tornar possível o ensaio ao nível industrial coexistiu a colaboração da empresa *AEB Group*, detentora do equipamento de permuta de iões utilizado nos ensaios.

Capítulo I

1. CONSTITUIÇÃO ÁCIDA DO VINHO

1.1. Os ácidos orgânicos do vinho

Os ácidos orgânicos dos vinhos provêm por um lado das uvas, e por outro dos fenómenos fermentativos durante a sua transformação. A sua natureza e concentração estão relacionadas também com as diferentes técnicas de produção, nomeadamente o tempo de maceração. Estes ácidos constituem a acidez que influencia a cor, o sabor e a capacidade de conservação dos vinhos. Por outro lado, e de acordo com o seu estado de dissociação, contribuem decisivamente para o efeito tampão ácido-base do vinho, que é tanto mais elevado quanto maior for o seu conteúdo em ácidos fracos. Este efeito será máximo nos vinhos cujo pH seja próximo do pK do principal ácido presente, como é o caso do ácido tartárico (Canabis, *cit. in* Flanzy, 2003).

A perceção do sabor ácido do vinho é condicionada pela abundância de protões, ou seja pela acidez real ou pH, sendo que os ácidos que mais influenciam este último são os ácidos málico, láctico e tartárico (Bloin *et al*, 1979, *cit. in* Flanzy, 2003).

O conhecimento dos ácidos orgânicos do vinho progrediu muito desde o aparecimento da cromatografia em fase gasosa e da cromatografia líquida de alta resolução – HPLC (Brun *et al.*, 1996, *cit. in* Flanzy 2003). Estes desenvolvimentos permitiram a realização de trabalhos de investigação em várias vertentes (sensorial, bioquímica, microbiológica), incluindo os aspetos da sua conservação. Intervindo no pH, estes ácidos condicionam entre outros aspetos, também a estabilidade física do produto (Canabis, *cit. in* Flanzy, 2003).

1.1.1. Ácido tartárico e ácido málico

Os ácidos, tartárico e málico existem nas uvas e no vinho. São sintetizados nas folhas das videiras e nas uvas, principalmente depois do estado fenológico do pintor, mas não existe no entanto uma evidência da sua translocação das folhas para as uvas (Ruffner, 1982b).

Mesmo sendo quimicamente semelhantes, ácido tartárico e málico apresentam vias metabólicas muito diferentes, assim como diferentes evoluções durante o desenvolvimento e a maturação da uva. A relação entre si é variável, estando dependente da casta e das condições em que ocorre a maturação das uvas. Durante este período o teor em ácido málico diminui de forma bastante mais acentuada do que o teor em ácido tartárico.

1.1.1.1. Ácido tartárico

Ribéreau-Gayon *et al.* (2006) referem que o ácido tartárico é um dos ácidos predominantes nas uvas verdes e no mosto. De facto, no final da fase do crescimento vegetativo, a sua concentração nas uvas verdes pode atingir valores tão altos como 15 g/L. Relataram ainda que em mostos de vinhedos das zonas nórdicas, as concentrações são muitas vezes mais de 6 g/L, enquanto no Sul podem ser tão baixas quanto 2 a 3 g/L, uma vez que a combustão é mais eficaz quando os cachos de uvas são sujeitos a temperaturas mais elevadas.

Ainda, segundo os mesmos autores, o ácido tartárico (Figura 1) é específico das uvas, por esta razão na Alemanha é chamado *Weinsäure*, ou "ácido do vinho". É um ácido relativamente forte, explicando a gama de valores de pH comum dos vinhos, na ordem de 3,0 a 3,5, e não é muito abundante na natureza.

A principal fonte deste ácido, amplamente utilizado na indústria alimentar e bebidas (refrigerantes, chocolates, bolos, alimentos enlatados, etc.), são os tartaratos originários da indústria do vinho. É também utilizado para fins medicinais (como laxante), em tingimento de tecidos, bem como para o curtimento do couro.

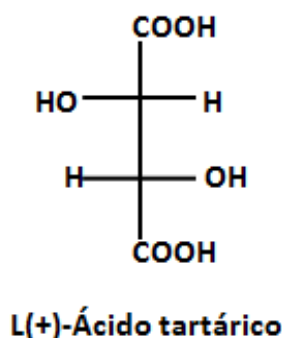


Figura 1: Estrutura do ácido tartárico presente nas uvas

É assim um dos ácidos mais importantes do mosto, com teores superiores aos do vinho, devido à precipitação de tartaratos durante a fermentação. Esta precipitação dá-se principalmente sobre a forma de dois sais pouco solúveis, hidrogenotartarato de potássio (THK) ($K_{ps} 3,8 \times 10^{-4}$ a 18 °C) e tartarato neutro de cálcio (TCa) ($K_{ps} 7,7 \times 10^{-7}$ a 25 °C). Dependendo do pH, pode prevalecer uma, ou outra forma de tartarato, sendo que a pH mais elevado há predominância do TCa (Ribéreau-Gayon *et al.*, 2006).

A solubilidade do THK, o principal sal do ácido tartárico é influenciada pela produção de álcool aquando da transformação do mosto em vinho, verificando-se a sua diminuição após essa transformação.

Desta forma o vinho permanece sobressaturado em THK, o que possibilita a ocorrência de precipitados deste sal. Este fenómeno depende de fatores como a temperatura, o teor alcoólico, a força iónica, o teor em colóides protetores, ou a presença de núcleos de cristalização. É ainda de acrescentar o facto de este sal possuir uma zona de metaestabilidade alargada, ou seja necessitar de alguma energia para passar a outro estado (Maujean *et al.*, 1985) o que é mais um fator que torna a ocorrência de precipitações difícil de prever (Abgueguen e Boulton, 1993). A agitação do vinho também influencia a cinética de cristalização e é usada frequentemente como fator de indução, pois quanto maior for a agitação mais rapidamente se dá a cristalização.

1.1.1.2. Ácido málico

O ácido L(-)-málico (Figura 2) encontra-se em todos os organismos vivos. Abunda especialmente em maçãs verdes, o que fundamenta seu nome alemão *Apfelsäure*, ou "maçã ácida". Também se encontra presente em groselhas brancas e vermelhas, em ruibarbo (planta medicinal), e nas uvas (Ribéreau-Gayon *et al.*, 2006).

O sumo de uvas verdes, num estágio anterior ao pintor, pode conter quantidades de ácido málico da ordem das 25 g/L. Nas duas semanas seguintes aos primeiros sinais de mudança de cor, o teor de ácido málico diminui para cerca de metade, em parte por diluição devido ao crescimento do bago e também como resultado de fenómenos de combustão (Ribéreau-Gayon *et al.*, 2006). Depois da maturação, mostos de regiões do norte podem ainda conter 4 a 6,5 g/L deste ácido, enquanto nos das regiões do sul, as concentrações são apenas 1 a 2 g/L (Ribéreau-Gayon *et al.*, 2006).

O ácido málico pode desaparecer completamente do vinho, por descarboxilação em ácido láctico com produção de CO₂, principalmente nos vinhos tintos, com a ocorrência da fermentação malo-láctica.

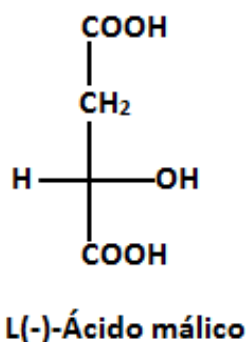


Figura 2: Estrutura do ácido málico presente nas uvas

2. CONSTITUIÇÃO MINERAL DO VINHO

2.1. Potássio e cálcio

Grande parte dos catiões são translocados pela seiva do xilema, estando este facto diretamente relacionado com a quantidade de água transpirada pela planta.

Após o estágio do pintor, devido às alterações na película da uva e degeneração dos estomas, a intensidade de transpiração diminui bastante, o que pressupõe idêntica diminuição na translocação dos catiões (Andrade, 2012).

O potássio está essencialmente localizado nos vacúolos das células celulósicas dos tecidos vegetais da videira, embora as células da película da uva também contenham quantidades significativas deste composto. Sendo fundamental para o desenvolvimento vegetativo destas plantas (Ripa *et al.*, 2013), é um dos escassos minerais translocados pela seiva através do floema, assim como a translocação dos açúcares provenientes da fotossíntese. Deste modo, pode dizer-se que durante o período de maturação, o aumento da concentração de potássio nas uvas está diretamente relacionado com a acumulação de açúcar (Schaller *et al.*, 1992; *cit. in* Andrade, 2012).

O potássio e o cálcio estão relacionados com as características do solo (Ripa *et al.*, 2013), sendo o cálcio relativamente imóvel, não se acumula com facilidade nas plantas, quando há carência no sistema radicular em consequência de sua baixa mobilidade, os sintomas aparecem primeiramente nas folhas e órgãos ou zonas novas da planta.

Tal como é em todas as plantas, o potássio é o catião predominante no vinho apresentando teores entre 0,5 e 2 g/L. Devido à sua extração durante a fase de maceração do mosto com as partes sólidas da uva, e à capacidade dos fenóis para inibir a precipitação do THK, o teor em potássio é normalmente, mais elevado nos vinhos tintos que nos vinhos brancos, (Curvelo-Garcia, 1988; Ribéreau-Gayon *et al.*, 2006). Também, os vinhos produzidos a partir de uvas atacadas com podridão nobre têm maior teor de potássio (Ribéreau-Gayon *et al.*, 2006).

Os catiões desempenham um papel importante na produção de vinho. Metais como o magnésio e o cálcio podem formar complexos com o ácido tartárico livre e os iões de potássio, afetando assim a formação e precipitação de THK (Ribéreau-Gayon *et al.*, 2006).

Devido ao seu potencial envolvimento em fenómenos de instabilidade físico-química, potássio, cálcio, ferro e cobre devem ser monitorizados.

Segundo Donéche e Chardonnet, 1992; *cit. in* Andrade, 2012, a acumulação de cálcio cessa no início da maturação, e idêntico fenómeno acontece com o magnésio, mas em menor intensidade, deste modo, devido ao desenvolvimento do bago as concentrações de cálcio e magnésio diminuem durante este período.

O teor de cálcio presente no vinho está não só relacionado com a quantidade presente nas uvas, mas também dependente das operações tecnológicas utilizadas e condições de armazenamento. Colagens com bentonite, desacidificações, armazenamento em depósitos de cimento mal revestidos podem aumentar o teor de cálcio. Nos vinhos brancos podemos encontrar concentrações entre 80 a 140 mg/L, sendo estas normalmente inferiores nos vinhos tintos. A sua bivalência torna-o mais reativo que o potássio na floculação e precipitação de colóides (Ribéreau-Gayon *et al.*, 2006).

É um catião que produz muitos sais relativamente insolúveis, o mais insolúvel é o oxalato de cálcio. Este composto é utilizado para comprovar a presença de cálcio num líquido, pois provoca turbidez e precipitação (Ribéreau-Gayon *et al.*, 2006). Também, o TCa é relativamente insolúvel, especialmente na presença de etanol.

3. ESTABILIDADE TARTÁRICA

3.1. Precipitações tartáricas

Durante os processos de vinificação, estágio e mesmo depois de embalados, ocorrem nos vinhos precipitações tartáricas, principalmente quando estes são sujeitos a baixas temperaturas (Lazanta *et al.*, 2013). Apesar de ser um fenómeno natural dos mesmos, quando estas precipitações acontecem após o embalamento, são vistas como um fator depreciativo e dão geralmente origem a reclamações por parte dos consumidores.

Não se tratando de uma questão de qualidade (é uma questão de qualidade, embora não de saúde pública), origina um problema de apresentação (qualidade organolética) do produto, o qual pode levar o consumidor a rejeitar a compra (Ripa *et al.*, 2013), associando a presença do precipitado a uma alteração ou defeito do vinho.

Os iões tartarato (TH^-) do ácido tartárico, cuja concentração no vinho pode variar de 1,5 a 3 g/L formam como os iões K^+ e cálcio Ca^{2+} sais em solução. Deste modo, sendo o ácido tartárico um dos principais ácidos do vinho, as precipitações tartáricas têm como origem a sua presença.

No vinho, e na sua gama de pH, o ácido tartárico encontra-se preferencialmente salificado dada a presença inevitável dos catiões K^+ e Ca^{2+} , por exemplo a pH=3,6 aproximadamente 70% deste composto está sob a forma de hidrogenotartarato de potássio. Compreende-se pois facilmente que durante a fermentação alcoólica e após a ocorrência dos frios do período outono-invernal, se assista à insolubilização de uma parte significativa deste sal.

O ácido tartárico salificado pode apresentar-se sob as 5 formas abaixo indicadas e representadas na Figura 3 (Ribéreau-Gayon *et al.*, 2006):

- i) Hidrogenotartarato de potássio;
- ii) Tartarato neutro de potássio;
- iii) Tartarato neutro de cálcio;
- iv) Tartarato duplo de potássio e cálcio;
- v) Tartromalato de cálcio.

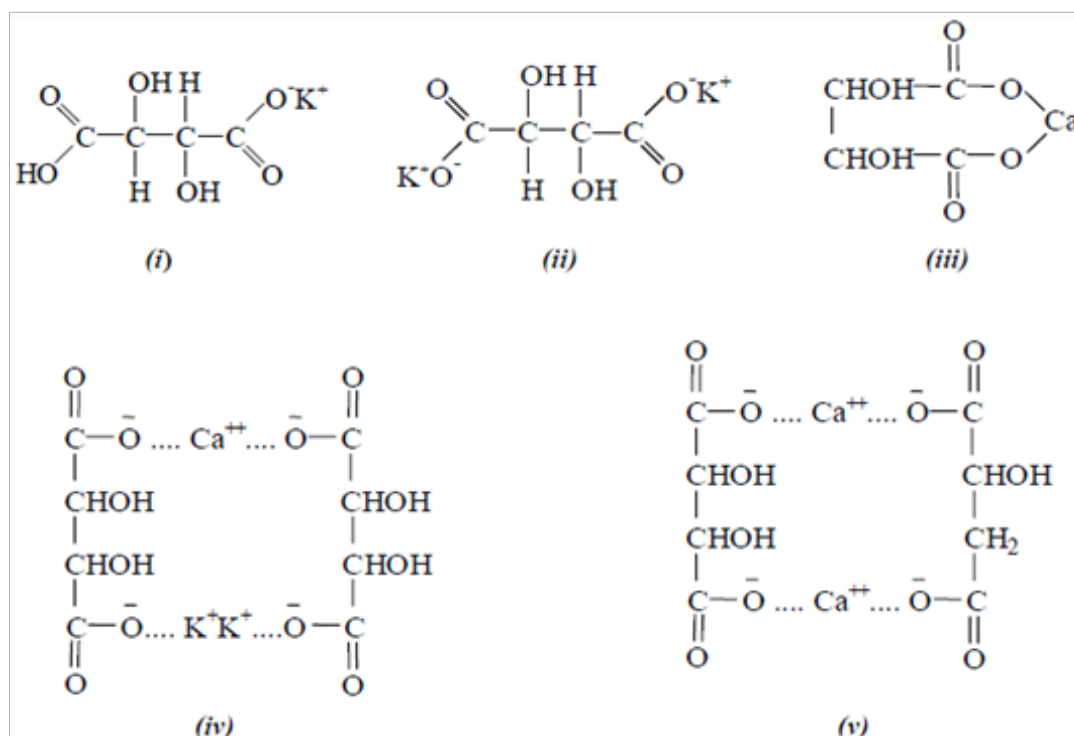
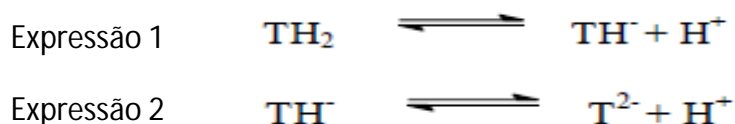


Figura 3: Estrutura dos sais do ácido tartárico
(Ribéreau-Gayon *et al.*, 1998)

Os sedimentos de hidrogenotartarato de potássio, e em menor grau, os de tartarato neutro de cálcio, são algumas das causas mais comuns de instabilidade em vinhos engarrafados (Lazanta e Gómez, 2012).

Existem nos vinhos diferentes equilíbrios para a dissociação dos sais do ácido tartárico (TH₂), (Lazanta e Gómez, 2012). Os sais simples de um ácido diprótico, como é o caso do ácido tartárico encontram-se dissociados nas formas ionizadas de hidrogenotartarato (TH⁻) (Expressão 1), e tartarato (T²⁻) (Expressão 2), segundo as reações de dissociação apresentadas:



Já outros sais mais complexos do ácido tartárico, como o tartarato duplo de potássio e cálcio, e o tartomalato de cálcio, a pH superior a 4,5 têm a particularidade de se formarem e manterem estáveis.

Quanto à solubilidade, o tartromalato de cálcio é relativamente insolúvel e cristaliza sob a forma de agulhas, podendo ser usado para eliminar o ácido málico, parcial ou totalmente. O tartarato duplo de potássio e cálcio é muito solúvel (Ribéreau-Gayon *et al.*, 2006).

De todos os sais do ácido tartárico referidos, há dois que devido a serem pouco solúveis detêm grande importância do ponto de vista enológico, são eles o hidrogenotartarato de potássio (THK) também denominado por bitartarato de potássio e o tartarato neutro de cálcio (TCa) geralmente referido por tartarato de cálcio.

Na Tabela 1 apresentam-se os valores de solubilidade em água a 20 °C, do ácido tartárico e dos principais sais que causam a maioria dos problemas em termos de depósitos cristalinos do vinho:

Tabela 1: Solubilidade em água a 20 °C do ácido L-tartárico e dos seus principais sais presentes no vinho

Ácido tartárico (H₂T)	Hidrogenotartarato de Potássio (THK)	Tartarato neutro de cálcio (TCa)
4,9 g/L	5,7 g/L	0,53 g/L

(Ribereau-Gayon *et al.*, 2006)

O hidrogenotartarato de potássio é solúvel em água, e relativamente insolúvel em álcool. Numa solução hidroalcoólica a 10% vol. a 20 °C a sua solubilidade é de apenas 2,9 g/L (Ribéreau-Gayon *et al.*, 2006).

Sendo a concentração de potássio no vinho frequentemente maior que 780 mg/L, ou seja superior a 3,76 g/L de THK, resulta que a concentração de THK no vinho é superior à sua completa solubilidade, ficando assim uma parte precipitável.

A Figura 4 apresenta as exponenciais de solubilidade (A) (ou de saturação), de hipersolubilidade (B) (ou de cristalização) do THK (Maujean *et al.*, 1985).

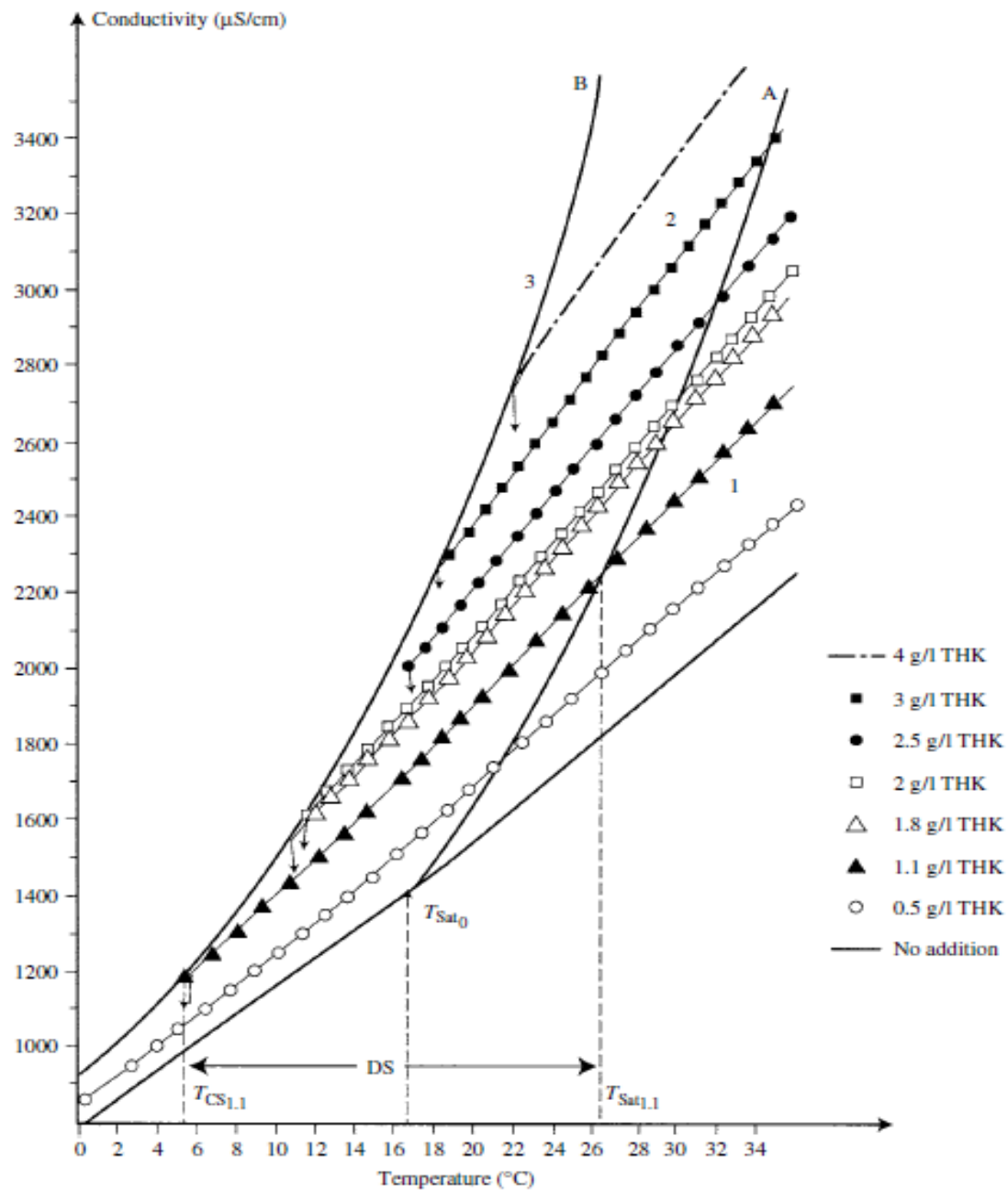


Figura 4: Determinação das curvas exponenciais de solubilidade (A) e hipersolubilidade (B) do hidrogenotartarato de potássio num vinho.

(Ribéreau-Gayon *et al.*, 2006)

Legenda: DS = campo de saturação. 1 = THK dissolvido; 2 = THK supersaturado; 3 = THK cristalizado; $T_{CS1.1}$ = temperatura de cristalização espontânea, quando são adicionados 1,1 g/L de THK; $T_{SAT1.1}$ = temperatura de saturação do vinho a que 1,1 g/L de THK foram dissolvidos.

As duas curvas (A e B) permitem definir três zonas:

1. Para produtos de concentração inferiores ao produto de solubilidade, *zona estável (1)*, ao adicionarem-se cristais de hidrogenotartarato de potássio ao vinho dá-se a sua dissolução imediata.
2. Na zona definida pelas duas exponenciais, designada por *zona metaestável (2)*, o vinho encontra-se sobressaturado em THK, logo a probabilidade de aparecimento espontâneo de cristais é quase desprezável, enquanto ocorre o crescimento dos cristais já formados.
3. A curva de hipersolubilidade (B) representa a fronteira entre o estado de sobressaturação e o estado de cristalização, é uma *zona instável (3)*, em que acontece a formação espontânea de cristais.

3.1.1. Hidrogenotartarato de potássio

Como já anteriormente referido, o hidrogenotartarato de potássio (THK) é um constituinte natural das uvas (Gonçalves *et al.*, 2003) e o sal mais abundante no vinho (Escudier *et al.*, 1998), o que explica a sua sobressaturação à temperatura a que este é conservado, e consequente instabilidade (Ribéreau-Gayon *et al.*, 2006; Nunes, 2011).

3.1.1.1. Processo de cristalização

A primeira condição necessária para que se formem cristais (à exceção dos cristais de gelo) é a existência de uma solução sobressaturada do sal que vai formar o cristal. Na formação do núcleo de cristalização, os átomos e as moléculas carregados eletricamente, formam um sistema ordenado. Devido à descida da temperatura, esta nucleação (nucleação primária) dará origem a cristais de grande dimensão, que crescem muito lentamente em virtude da quantidade de núcleos ser reduzida e por isso a superfície de adsorção é também reduzida. Esta superfície pode ser aumentada com a adição de cristais de hidrogenotartarato de potássio, acelerando deste modo o processo da cristalização (Ribéreau-Gayon *et al.*, 2006).

A cristalização ocorre tanto mais facilmente, quanto maior for a concentração da solução. Em condições ideais, os cristais crescem por atração eletrostática dos átomos ou moléculas. Os pontos de união são as valências livres existentes nos ângulos e arestas do núcleo de cristalização. A evolução da cristalização continua até que se estabeleça o equilíbrio entre o cristal e a solução saturada. No entanto este sistema pode ser alterado por substâncias coloidais, como por exemplo proteínas, taninos, pigmentos, pectinas, ácido metatartárico, que podem ser adsorvidas nos pontos livres, impedindo assim a posterior formação dos cristais.

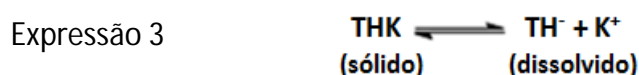
A cristalização do THK no vinho abrange uma sequência de fenómenos ou fases (Salgues *et al.*, 1982):

- Fase de sobressaturação;
- Fase de nucleação;
- Fase de crescimento.

i. **Fase de sobressaturação**

As concentrações de iões hidrogenotartarato e de potássio existentes nas uvas e no mosto condicionam a quantidade de THK presente no vinho assim como os fatores dos quais depende a cristalização.

O equilíbrio que descreve a solubilidade do THK a uma determinada temperatura pode representar-se (Lazanta e Gómez, 2012) por:



Sendo a constante de equilíbrio expressa pela seguinte expressão:

Expressão 4

$$K = \frac{[\text{TH}^-][\text{K}^+]}{[\text{THK}]}$$

Permanecendo a concentração do sal sólido residual constante, pode incluir-se na constante de equilíbrio, definindo-se uma nova constante, – K_{PS} , designada por produto de solubilidade (Expressão 5), em que o coeficiente de atividade dos iões hidrogenotartarato e potássio é representado por γ (Berg e Keefer, 1958; Pato *et al.*, 1974; Mira, 2004)).

Expressão 5

$$K_{\text{PS}} = K [\text{THK}] = \gamma [\text{TH}^-] [\text{K}^+]$$

Deste modo, o produto de concentração é o produto da concentração real dos iões presentes numa determinada solução. Para o THK, o produto de concentração é dado pela Expressão 6:

Expressão 6

$$\text{PC} = [\text{TH}^-]_{\text{r}} [\text{K}^+]_{\text{r}}$$

Assim, se para uma dada temperatura, o produto de concentração for superior ao produto de solubilidade ($PC > K_{ps}$), isto é, se a quantidade de soluto dissolvido for superior à suportada do ponto de vista termodinâmico, o vinho encontra-se sobressaturado. Desta forma, sendo uma situação de instabilidade de um estado de equilíbrio metastável do THK, sempre que ocorra uma alteração nesse equilíbrio pressupõe-se que ocorra a precipitação do sal em excesso até ser atingido novamente o equilíbrio, em que $PC = K_{ps}$.

Segundo Ribéreau-Gayon *et al.* (1998), a sobressaturação constitui uma condição fundamental mas por si só não é suficiente para que aconteça a nucleação primária, assim como a cristalização e precipitação tartárica no vinho.

ii. Fase de nucleação

Para se dar a precipitação de THK é necessária a formação de pequenos núcleos de cristalização a partir dos quais ocorre o crescimento dos cristais. A formação desses pequenos núcleos numa fase líquida requer uma grande quantidade de energia, denominada energia interfacial de superfície. Isto deve-se à formação de uma interface entre as duas fases (Ribéreau-Gayon *et al.*, 1998).

Existem dois tipos de nucleação: a **nucleação primária ou espontânea** e a **secundária ou induzida**.

Tal como o nome sugere, a **nucleação primária ou espontânea** é aquela em que os núcleos aparecem espontaneamente. Para que ocorra e dê origem ao aparecimento espontâneo de núcleos de cristalização é necessária uma temperatura suficientemente baixa, uma concentração de iões hidrogenotartarato e de iões potássio no limite da sobressaturação e um tempo de indução alargado. É uma fase mais demorada no vinho do que numa solução hidroalcoólica (Bolton, 1982).

A **nucleação secundária ou induzida** corresponde à formação dos núcleos de cristalização, sendo esta como o nome indica, induzida pela presença de partículas de dimensões muito reduzidas no vinho. De acordo com as características destas partículas, a nucleação induzida pode ser homogénea ou heterogénea.

Pode dizer-se homogénea, se for induzida por cristais de natureza química idêntica à do sal. Estes cristais podem ser endógenos, ou seja já existirem naturalmente no vinho, ou de origem exógena, isto é, podem ser adicionados ponderada e intencionalmente. Desta forma reduz-se consideravelmente o tempo de indução fazendo com que a fase de nucleação seja menos condicionante da cristalização (Ribéreau-Gayon *et al.*, 1998).

A nucleação heterogénea é provocada por partículas de natureza diferente da do sal a cristalizar, podendo ser determinadas impurezas presentes no vinho. Deste modo, a quantidade de núcleos que se formam não depende dos teores de potássio e hidrogenotartarato (Mira, 2004).

Tendendo para o equilíbrio termodinâmico, a cristalização é um fenómeno lento em que a célula fundamental do cristal de THK é o núcleo, que pode ser formado por dois ou quatro pares iónicos (Piracci e Garafolo, 1990).

iii. **Fase de crescimento**

Após a formação de núcleos estáveis, os cristais iniciam o seu crescimento, através da ligação de iões potássio e de hidrogenotartarato aos pontos ativos das superfícies dos núcleos de cristalização formados (Boulton, 1982).

A existência de proteínas (carregadas positivamente), e taninos aos quais os iões hidrogenotartarato se podem ligar pode dificultar o crescimento dos cristais. O caso dos taninos explica o porquê da cristalização em vinhos tintos ocorrer mais lentamente do que em vinhos brancos.

O facto da associação de iões K^+ e TH^- não ser estequiométrica (Rodriguez-Clemente e Correa-Gorospe, 1988), ou seja ocorrer a ligação de maior número de iões K^+ na superfície do cristal do que iões TH^- , origina naturalmente a que esta fique carregada positivamente e tendente á adsorção de partículas com carga negativa, como por exemplo colóides. Estes inibem ainda a migração do bitartarato de potássio em direção aos núcleos. O seu efeito inibidor da cristalização verifica-se na medida em que as valências livres situadas sobre as arestas e ângulos dos cristais atraem os iões. Isto dá origem a que as partículas coloidais se concentrem igualmente sobre essas valências podendo impedir a germinação cristalina ou mesmo detê-la, bloqueando desta forma o crescimento do cristal (Flanzy, 2000).

3.1.1.2. Cinética de cristalização

O processo de cristalização de THK depende de muitos fatores, como a temperatura (Dunsford e Boulton, 1981b), a sobressaturação inicial em THK (Correa-Gorospe, e Rodriguez-Clemente, 1991), a granulometria dos cristais (Dunsford e Boulton, 1981a), a composição do vinho e a matéria coloidal (Gerbaud *et al.*, 1996). Ainda outros fatores como a velocidade de nucleação e de crescimento do cristal são intervenientes no processo. Segundo Boulton, (1982) a velocidade de nucleação é função do número de núcleos, da sua dimensão e do grau de sobressaturação, enquanto a velocidade de crescimento do cristal é controlada por uma das duas etapas seguintes:

- O transporte do soluto até à superfície do cristal;
- A integração superficial.

Ainda de acordo com aquele autor, a velocidade da reação mais lenta determina a velocidade global da cristalização, estando esta também dependente da movimentação do vinho em torno da superfície cristalina. Diversos autores, para além destes fatores encontram também uma certa influência na variedade das uvas sobre a velocidade de crescimento dos cristais (Ribéreau-Gayon *et al.*, 2006).

Deste modo podemos referir que a cinética de cristalização do THK no vinho está fortemente dependente das características deste, pois determinados constituintes como polifenóis, polissacáridos e proteínas podem inibir a cristalização daquele sal (Gonçalves *et al.*, 2003).

Também foi verificado experimentalmente que a taxa de cristalização está dependente da área da superfície do núcleo, o que implica a que os produtores/distribuidores de hidrogenotartarato de potássio garantam que as partículas deste produto tenham um raio inferior a 40 µm, pois núcleos com um raio superior crescem muito mais lentamente (Ribéreau-Gayon *et al.*, 2006).

3.1.1.3. Fatores condicionantes da cristalização

Sendo um fenómeno imprevisível, a cristalização do THK no vinho está sujeita à influência de outros constituintes do mesmo, que podem favorecer ou impedir a nucleação e o crescimento dos cristais. Segundo Andrade (2012) se por um lado existem constituintes que promovem a formação de complexos e diminuem a barreira de energia interfacial para a nucleação ou crescimento, por outro, também pode haver outros que atuem de forma oposta, impedindo ambos os processos (Rodriguez-Clemente e Correa-Gorospe, 1988). Assim, perante condições favoráveis, os cristais ao atingirem determinadas dimensões podem precipitar.

Como fatores de maior importância que condicionam o processo de cristalização apresentam-se:

- **Teor alcoólico**

A solubilidade do THK em água à temperatura de 20 °C é 5,7g/L, no entanto diminui fortemente com o aumento do teor alcoólico. Berg e Keefer (1958) ao estudarem o efeito do álcool nas constantes de dissociação do ácido tartárico verificaram que a solubilidade do THK é inversamente proporcional ao grau alcoólico. Durante a fermentação, a solubilidade deste composto diminui com o aumento da concentração de etanol, por isso ocorre uma grande precipitação do mesmo durante e após a fermentação.

- **pH**

O pH do vinho tem influência sobre o equilíbrio de dissociação do ácido tartárico (Berg e Keefer, 1958) e consequentemente sobre as relações $\text{TH}_2/\text{TH}^-/\text{T}^{2-}$, que por sua vez têm impacto sobre o potencial de precipitação do THK. Podemos referir que num intervalo de pH entre 3,5 e 4,0 a proporção de iões TH^- atinge o seu máximo favorecendo a formação de THK (Zoecklein *et al.*, 1995). Este facto ajuda a explicar porque é que qualquer processo ou procedimento que culmine numa diminuição da acidez do vinho, a fermentação maloláctica por exemplo, favorecerá a sobressaturação e a posterior precipitação de THK.

- **Temperatura**

A temperatura é também um dos fatores que produz efeito na cristalização do THK. Na realidade, as baixas temperaturas induzem a uma mais rápida cristalização, e se paralelamente ocorrer agitação do vinho, esta favorece a formação de núcleos de cristalização (Bolton, 1982). A temperatura influencia claramente a solubilidade do THK (Berg e Keefer, 1958; Maujean, 1994), uma vez que temperaturas mais baixas dão origem a sua insolubilização.

Compreende-se desta forma que o princípio geral da estabilização tartárica consista na diminuição da temperatura do vinho para valores próximos da sua temperatura de congelação, promovendo o aumento da sobressaturação e desta forma a possibilidade de formação de cristais e a sua precipitação.

O efeito da temperatura na cinética de cristalização do THK dos vinhos foi também estudado por Dunsford e Boulton (1981b), tendo referido como conclusão que a temperatura mais baixa aumenta a rapidez da cristalização, mas também que o tipo de vinho, principalmente a sua composição fenólica tem influência no efeito dessa mesma temperatura nas diferentes etapas de crescimento dos cristais (Gonçalves, 2003).

- **Agitação**

A velocidade de cristalização está também dependente da movimentação do vinho em torno da superfície cristalina (Ribéreau-Gayon, *et al.*, 2006). A influência da agitação do vinho na cinética de cristalização pode verificar-se no favorecimento da formação de um maior número de núcleos de pequenas dimensões o que aumenta a área superficial e promove uma nucleação mais rápida (Dunsford e Boulton, 1981a; Boulton, 1982).

A agitação do vinho faz ainda com que haja uma uniformidade na distribuição dos núcleos, pela diminuição das distâncias de difusão (menor espessura da camada

estagnada), requerendo assim menor energia potencial para ligação dos iões K^+ e TH^- aos vários pontos ativos do cristal (Dunsford e Boulton, 1981a).

- **Força iónica**

De acordo com Usseglio-Tomasset (1954) os ácidos málico e láctico intervêm na solubilidade do THK, o mesmo acontecendo com o ácido cítrico e o magnésio (Berg e Keefer, 1958). Assim, vinhos com teores mais altos de sólidos solúveis apresentam maior precipitação de THK (Berg, 1960). Pode desta forma concluir-se que a solubilidade do THK está diretamente relacionada com força iónica.

- **Dimensão das partículas**

A velocidade de cristalização do hidrogenotartarato de potássio no vinho depende também do tamanho dos núcleos de cristalização e está geralmente limitada pela baixa concentração dos mesmos e/ou pelas más condições para a sua formação a partir de outros sobre os quais pode crescer o cristal.

Como já foi referido, a cristalização é favorecida pela nucleação induzida em prol da nucleação primária (Boulton, 1982; Maujean *et al.*, 1986), ou seja a barreira energética a ultrapassar é menor no primeiro caso do que no segundo, devido á presença de núcleos de cristalização (Rodriguez-Clemente *et al.*, 1990).

Maujean *et al.*, (1986) e Garcia-Ruiz *et al.* (1995) verificaram que cristais de granulometria inferior a 50 μm foram os mais eficazes para a etapa de crescimento e precipitação do THK do vinho. Deste modo, a dimensão dos cristais torna-se num fator importante para a precipitação do THK (Maujean *et al.*, 1986; Gonçalves, 2003).

- **Composição coloidal do vinho**

A presença de colóides “protetores” pode interferir na cristalização tendo um efeito inibidor sobre este processo. Estes compostos presentes no vinho inibem a migração do THK em direção aos núcleos na medida em que as valências livres situadas sobre as arestas e ângulos dos cristais atraem os iões dando origem a que as partículas coloidais se concentrem igualmente sobre essas valências. Podem assim impedir a germinação cristalina ou mesmo detê-la (Flanzy, 2003).

O efeito destas macromoléculas na estabilidade dos vinhos é discutido há muito tempo em enologia dado prejudicarem eficácia dos tratamentos físicos. Durante alguns anos tentou-se a sua eliminação sobretudo através de clarificações e filtrações acentuadas, conseguindo-se impacto na estabilização do THK.

Algumas destas macromoléculas têm origem diretamente das uvas, como é o caso dos taninos, dos polissacáridos pécticos e das proteínas. Outras têm origem fúngica, como é o caso das manoproteínas libertadas pelas leveduras ao longo da fermentação alcoólica. Estas apresentam propriedades estabilizantes ao nível das precipitações, proteica e tartárica, explicando desta forma a melhoria espontânea destas estabilizações nos vinhos brancos durante o estágio em contacto com as borras (Dubourdieu *et al.*, 2007 *cit. in* www.infowine.com).

Como já mencionado, a composição do vinho é um fator que influencia grandemente a cristalização do THK (Ribéreau-Gayon *et al.*, 2006). Por esta razão pode referir-se que em vinhos tintos, devido à sua constituição, a inibição da cristalização é muito mais acentuada do que em vinhos brancos (Maujean *et al.*, 1985).

Comparativamente a soluções hidroalcoólicas, a solubilidade do THK nos vinhos é maior (Rodriguez-Clemente *et al.*, 1990) devido à formação de complexos com os iões potássio e tartarato promovida por vários constituintes que não ficariam disponíveis para o processo de cristalização (Berg e Keefer, 1958; Gonçalves, 2003).

Assim sendo, os constituintes do vinho afetam a taxa de crescimento dos cristais, uma vez que as cinéticas de cristalização são mais lentas do que em soluções-modelo com igual grau de sobressaturação (Rodriguez-Clemente *et al.*, 1990). A influência no crescimento dos cristais é atribuída à sua adsorção nas suas faces de crescimento, bloqueando a integração de novas unidades na estrutura. Esses constituintes são geralmente macromoléculas conhecidas por colóides protetores, sendo polifenóis, polissacáridos ácidos e neutros, e proteínas. Estes, ao pH do vinho possuem cargas elétricas que influenciam o grau de ligação com outros compostos. Também podem ser polímeros complexos como as glicoproteínas (manoproteínas) com origem nas leveduras (Moine-Ledoux e Dubourdieu, 2002a, b).

Estudos recentes sobre o papel dos polissacáridos e das frações de polifenóis na nucleação e crescimento do THK em soluções hidroalcoólicas e em vinhos (Lazanta e Gómez, 2012) demonstraram o seu efeito inibidor. As proteínas, carregadas positivamente, ao pH do vinho podem ligar-se por interações iónicas e electroestáticas com as superfícies carregadas negativamente dos aniões tartarato (Correa-Gorospe *et al.*, 1991).

No seu estado natural, o vinho está sempre sobressaturado e portanto, instável. Esta condição pode ser mais ou menos durável, dependendo da reorganização dos colóides durante o envelhecimento (Ribéreau-Gayon *et al.*, 2006).

3.1.2. Tartarato neutro de cálcio

O tartarato neutro de cálcio (TCa) (Figura 5) é um sal insolúvel, cerca de dez vezes menos solúvel que o hidrogenotartarato de potássio, (Ribéreau-Gayon *et al.*, 1988;

Nunes, 2011) e vinte cinco vezes menos solúvel que o malato de cálcio (Abguenguen e Boulton, 1993; Nunes, 2011).

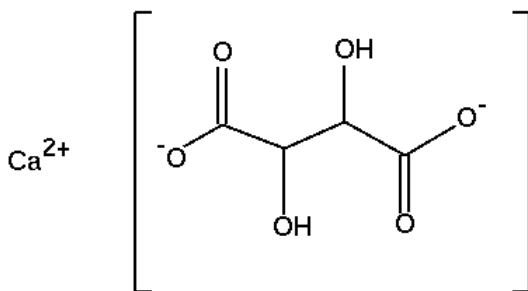


Figura 5: Estrutura do tartarato neutro de cálcio (Ribéreau-Gayon *et al.*, 2006)

3.1.2.1. Processo de cristalização

A cristalização do TCa é um fenómeno análogo ao relatado para o THK, no entanto a prevenção do aparecimento destes cristais em vinhos embalados é mais difícil de realizar uma vez que a sua solubilidade não é muito afetada pelas baixas temperaturas, logo não poderem ser utilizadas as tecnologias de estabilização pelo frio para a estabilização deste composto.

Embora a instabilidade causada pelo TCa seja menos frequente do que a do THK, é mais difícil de controlar (Ribéreau-Gayon *et al.*, 2006), manifestando-se as precipitações cálcicas do TCa mais tardiamente do que as precipitações do THK. Surgem quase sempre já nos vinhos embalados e em processo de envelhecimento, sendo por isso causa de preocupação por serem mais difíceis de prever e de evitar, e por ocorrerem em vinhos de cariz qualitativo superior pode ser vista como um fator depreciativo.

As operações tecnológicas utilizadas na vinificação, como a utilização de bentonite cálcica na realização de colagens, ou a desacidificação com carbonato de cálcio, podem aumentar a concentração de cálcio e consequentemente o teor de TCa presente no vinho, que depende não só da quantidade existente nas uvas, mas também de práticas enológicas como as referidas. Também a armazenagem em depósitos de cimento mal revestidos ou a filtração por terras (*kieselghur*) podem contribuir para o aumento do teor deste composto (Abguenguen e Boulton, 1993; Ribéreau-Gayon *et al.*, 2006).

3.1.2.2. Cinética de cristalização

Comparativamente ao THK, a nucleação do TCa é mais difícil; a nucleação primária não é induzida pelo abaixamento da temperatura e consequente aumento da sobressaturação, como acontece com aquele composto (Postel, 1983; Abguenguen e Boulton, 1993; Ribéreau-Gayon *et al.*, 2006). Tal facto pode ser explicado por não haver suficiente energia de ativação do processo que dê origem á formação dos cristais por arrefecimento (Robillard *et al.*, 1994). Desta forma o tempo necessário para que ocorra a nucleação espontânea do TCa é muito maior do que para o THK, justificando-se assim a ocorrência de precipitados daquele composto mais tardiamente e em vinhos com alguns anos de envelhecimento. Muito embora a precipitação do TCa seja limitada pela capacidade de nucleação, quando se adicionam cristais de TCa para a indução da precipitação, o que passa a limitar o processo é a integração na superfície do cristal (Abguenguen e Boulton, 1993).

Pode então dizer-se que a cristalização do tartarato neutro de cálcio é um fenómeno fortuito e lento, e que a estabilização do vinho para o THK, não é suficiente para induzir uma nucleação de cristais de TCa, apesar de ambos terem estruturas cristalinas idênticas (Robillard *et al.*, 1994).

3.1.2.3. Fatores condicionantes da cristalização

Tal com o THK, também o TCa apresenta fatores que têm influência na solubilidade deste composto, que se passam a enumerar:

- **Teor alcoólico**

O teor de álcool influencia a solubilidade do tartarato neutro de cálcio, diminuindo a sua solubilidade com o aumento da concentração em etanol (Postel, 1983; Curvelo-Garcia, 1987; Abguenguen e Boulton, 1993).

Foi verificado por Mckinnon *et al.* (1995), que o aumento do teor em álcool tem um efeito benéfico sobre a nucleação e sobre a velocidade de crescimento dos cristais, tendo também Cole e Boulton, (1989) referido que o etanol aumenta a cristalização do TCa.

- **pH**

A solubilidade do TCa diminui com o aumento do pH, pelo que a precipitação deste composto está fortemente dependente do pH dos vinhos (Postel, 1983; Clark *et al.*, 1988; Mckinnon *et al.*, 1995). Também Curvelo-Garcia (1987) referiu que a diminuição da solubilidade do TCa com a temperatura está grandemente dependente do pH,

verificando-se maior probabilidade de precipitação de TCa para valores de pH elevados. Compreende-se desta forma que qualquer fenómeno que contribua para o aumento do pH, contribui também para o aumento da probabilidade de precipitação do TCa. Podemos citar como exemplo a fermentação maloláctica (Zoecklein *et al.*, 1995).

- **Temperatura**

A solubilidade do TCa é muito menos dependente da temperatura do que a do THK. Curvelo-Garcia (1988), e Abguenguen e Boulton (1993) observaram o aumento de pK_{SP} (decréscimo no produto de solubilidade) com a diminuição da temperatura.

Por esta razão o arrefecimento do vinho até próximo da sua temperatura de congelação não é suficiente para a precipitação do TCa. O arrefecimento aumenta o grau de sobressaturação do vinho em TCa, mas em geral neste caso não basta para induzir a formação de cristais (Berg e Keefer, 1858; Postel, 1983; Clark *et al.*, 1988), dado que à baixa temperatura, a energia de ativação requerida para formar os núcleos é maior do que a energia livre associada ao crescimento dos cristais (Clark *et al.*, 1988).

- **Quantidade e dimensão dos cristais**

A adição de TCa a um vinho sobressaturado induz necessariamente a formação de cristais, dado a cristalização não necessitar de vencer a barreira energética da nucleação primária, o que promove a nucleação secundária (Clark *et al.*, 1988, Viaux *et al.*, 1996a). Assim, Sudraud e Caye (1983) propuseram a possibilidade de estabilizar um vinho face ao TCa por simples adição de cristais do mesmo sal.

A quantidade de cristais presentes no vinho é um fator importante na indução da cristalização, pois quando o fator limitante da cristalização deixa de ser a nucleação, esta é controlada pela integração superficial, logo o aumento da quantidade de cristais determina o aumento da velocidade de cristalização (Clark *et al.*, 1988; Abguenguen e Boulton, 1993).

A influência da dimensão dos cristais na taxa de cristalização do TCa foi estudada por Abguenguen e Boulton (1993), que verificaram que as partículas de maior dimensão cristalizam mais lentamente. Os cristais de menores dimensões geram maior área superficial por volume da solução quando comparados com os cristais maiores cristalizando mais rapidamente.

- **Força iónica**

Postel (1983) identificou outros ácidos orgânicos presentes naturalmente no vinho (málico, láctico, succínico e cítrico) como potenciais inibidores da precipitação do TCa.

Mckinnon *et al.* (1995) compararam o efeito inibidor desses ácidos sobre a nucleação e o crescimento dos cristais, e verificaram que a capacidade de ligação ao cálcio em soluções hidroalcoólicas corresponde à seguinte sequência: cítrico > málico > láctico > sucínico. Estes autores evidenciaram a importância da presença dos grupos carboxílicos e hidroxílicos na inibição da precipitação do TCa, mas também da posição relativa nas moléculas. Verificaram ainda que o ácido málico é um excelente inibidor da precipitação do TCa e que a diminuição do teor de ácido málico e consequente aumento do pH originam condições que favorecem a precipitação do TCa.

- **Composição coloidal do vinho**

Os polifenóis, proteínas e polissacáridos podem atuar como inibidores da precipitação do TCa, interferindo com a barreira de energia para o crescimento do cristal (Abguenguen e Boulton, 1993).

Estes colóides podem retardar ou mesmo inibir a nucleação pela ligação de taninos, proteínas e compostos de elevado peso molecular aos íons cálcio e/ou tartarato, diminuindo a sua concentração em solução, reduzindo assim o seu grau de sobresaturação, ou bloqueando a formação dos núcleos. O crescimento dos cristais pode ser inibido por compostos que se ligam à superfície do cristal impedindo o seu crescimento (Postel, 1983).

3.1.3. Comparação da precipitação do tartarato neutro de cálcio e do hidrogenotartarato de potássio

Comparativamente à precipitação do THK, a precipitação do TCa no vinho decorre lentamente, o que requer um longo período até que seja atingido o equilíbrio (Berg e Keefer, 1958; Postel, 1983; Clark *et al.*, 1988).

As baixas temperaturas provocam uma vasta nucleação do THK favorecendo a sua precipitação. Já para o TCa as baixas temperaturas são incapazes de provocar a nucleação dos cristais no vinho (Berg e Keefer 1958, 1959; Abguenguen e Boulton, 1993). Pode assim dizer-se que a diminuição da temperatura não é eficaz para conseguir a estabilização do TCa quando comparada com a do THK.

Pode no entanto contornar-se a limitação da nucleação em vinhos sobresaturados através da inseminação de cristais de TCa, permitindo desta forma a sua precipitação.

3.1.4. Estabilização do tartarato neutro de cálcio

Mesmo apresentando o THK e TCa os mesmos processos de cristalização, a adição de cristais de THK não induz a cristalização de TCa, no entanto a cristalização de TCa pode induzir a cristalização de THK (Boulin, 1982) pois a adição de cristais de TCa atua como indutor da cristalização de ambos os sais, enquanto cristais de THK apenas induzem a cristalização deste sal (Robillard *et al.*, 1994; Viaux *et al.*, 1996 a, b; Mínguez e Hernández, 1998).

Perante isto, constatamos que estabilizar vinhos em relação ao tartarato neutro de cálcio não é tarefa fácil, pois o tempo necessário para a nucleação espontânea é muito mais longo, originando a que precipitação nos vinhos ocorra normalmente após o envelhecimento de vários anos e quase sempre depois de embalado.

Como proposta para contornar a situação, Ribéreau-Gayon *et al.* (1977) sugeriram o uso de ácido racémico (ácido DL-tartárico) para precipitação do racemato de cálcio, um sal altamente insolúvel. Este processo elimina totalmente o Ca^{2+} .

4. TESTES DE AVALIAÇÃO DA INSTABILIDADE TARTÁRICA

O conhecimento da verdadeira instabilidade de qualquer vinho é uma condição fundamental para a tomada de decisão da realização de um tratamento com vista à obtenção da estabilidade tartárica, assim como para determinar a intensidade do tratamento a aplicar.

A eficácia de um tratamento de estabilização pode ser comprovada através da observação da sua estabilidade tartárica. Deste modo, após a realização do tratamento é indispensável saber se o vinho ficou estável ou se deverá ser submetido a novo tratamento. Para tal, é necessário dispor de um método fiável e se possível expedito para análise da instabilidade tartárica do vinho.

O método mais frequentemente utilizado é o teste de permanência no frio (Lazanta e Gómez, 2012), no entanto dada a sua subjetividade, desenvolveram-se metodologias mais precisas baseadas na medição da condutividade, como os testes de minicontato e temperatura de saturação.

4.1. Teste de permanência no frio

É o método mais simples, e consiste em armazenar uma amostra de vinho num frasco transparente, a uma temperatura baixa. A estabilidade é verificada por observação visual.

É um teste empírico e o mais tradicionalmente utilizado. A amostra de vinho (aproximadamente 100 mL) é colocada durante 4 a 6 dias a 0 °C (ou mesmo a temperaturas negativas). Verifica-se a estabilidade por observação visual, investigando-se a existência ou não de cristais (Lazanta e Gómez, 2012). Se forem observados cristais, o teste é positivo e o vinho é considerado instável, caso contrário, o teste é negativo e o vinho considera-se estável. O tempo e a temperatura de permanência no frio dependem do teor em açúcares e do teor alcoólico (Blouin, 1982; Flanzky, 2003).

Também se pode proceder ao congelamento da amostra (-18 °C) durante 8 horas. Nesta variante, o estado coloidal é alterado pela congelação, sendo a precipitação de hidrogenotartaratos muito maior.

O teste apresenta como vantagens a sua simplicidade e o facto de não requerer nenhum equipamento específico.

Como inconvenientes apontam-se:

- Ser de natureza qualitativa, ou seja é subjetivo e de baixa precisão devido ao pouco rigor do sistema de controlo de temperatura dos

equipamentos (Lazanta e Gómez, 2012). Quando são utilizados equipamentos com controlo exato de temperatura a precisão do teste pode chegar a níveis aceitáveis (Colagrande, 1984; *cit. in* Lazanta e Gómez, 2012);

- O facto de ser demorado, torna-se incompatível com as tecnologias de estabilização de contacto curto, por serem essenciais resultados rápidos para avaliar a eficácia do tratamento em tempo real.
- Não ser totalmente seguro, pois é baseado no fenómeno de cristalização espontânea lenta, o que o torna num processo incerto e inseguro (Ribéreau-Gayon *et al.*, 1998).

4.2. Teste de minicontato

É um teste em que o vinho é submetido a uma temperatura de 0 °C, sob agitação contínua durante 2 horas e ao qual se adicionam cerca de 4 g/L de THK. Após este período procede-se à filtração da amostra, pesando-se o THK recolhido (que corresponde à soma do THK inicialmente existente no vinho com o THK exógeno adicionado). Este teste foi desenvolvido por Muller-Spath (1979).

Pode ainda avaliar-se o aumento da acidez (por titulação) em relação aos 4 g/L de THK adicionado. Para tal procede-se á dissolução do precipitado recolhido num volume conhecido de água quente e procede-se á titulação.

A nucleação homogénea é a base do princípio do teste de *minicontato*, sendo muito mais rápida do que a nucleação primária. Este teste define a estabilidade do vinho a 0 °C, e no seu estado coloidal no momento da determinação, não tem em consideração qualquer reorganização coloidal durante o armazenamento e envelhecimento, em particular nos vinhos tintos. Não considera ainda um aspeto importante na velocidade de cristalização, ou seja, a granulometria dos cristais adicionados (Ribéreau-Gayon *et al.*, 2006; Glories *et al.*, 2006).

O fator operacional neste teste é a área superficial da interface de contacto líquido/sólido, e para além da estabilidade ser definida a 0 °C e de acordo com o estado coloidal da amostra no momento da realização do teste, devemos ter em conta que os resultados tendem a sobrestimar a estabilidade do vinho e por isso a eficácia do tratamento prévio. Esta conclusão foi apresentada por Boulton (1982), que observou que passadas as 2 horas de contacto, apenas 60 a 70% do hidrogenotartarato de potássio endógeno adicionado (que deveria cristalizar de acordo com o equilíbrio de saturação) havia precipitado, pelo que o peso do precipitado é minimizado.

Para otimizar o teste, Angele (1992), *cit. in* Lazanta e Gómez (2012), apresentou uma versão modificada, que consiste em medir a diminuição da condutividade de um vinho,

mantido a baixa temperatura e em contacto com cristais de THK. O vinho é mantido a 0 °C, na presença de 4 g/L de THK para induzir a precipitação deste sal. Esta precipitação é quantificada pela medição da condutividade e a avaliação desta condutividade versus tempo, extrapolando-se para um tempo infinito. Obtém-se deste modo a diminuição máxima da condutividade (M_c), que é a medida da estabilidade real. Segundo este autor, valores de M_c maiores que 40 a 45 $\mu\text{S}/\text{cm}$ indicam um risco elevado de sedimentação do THK e valores de M_c inferiores a 20-25 $\mu\text{S}/\text{cm}$ indicam vinhos estáveis. Moutounet *et al.* (2010) propuseram a utilização da diminuição da condutividade percentual em vez de valores absolutos, considerando vinhos estáveis quando esta é inferior a 3 %.

No mesmo sentido, também Vialatte (1984) propôs a seguinte variante: adição de 10 g/L de cristais de THK a uma amostra de vinho à temperatura de 0 °C e avaliação da diminuição da condutividade após essa adição.

Neste teste e nas diferentes variantes, as regras que regem a estabilidade sob as condições de extrema supersaturação existentes no vinho são as seguintes:

- Com a diminuição da condutividade inicial (medida antes e depois da adição do hidrogenotartarato de potássio) até 5%, o vinho pode considerar-se adequadamente estabilizado. Por vezes, considera-se por segurança o valor de 3% para vinhos brancos (Boulton, 2001);
- Se a diminuição da condutividade for superior a 5%, o vinho é considerado instável.

Estas variantes do teste baseadas na medição da condutividade elétrica do vinho têm a grande vantagem de não haver necessidade de recolher o precipitado por filtração para determinar o aumento do seu peso, tornando-os por isso muito mais rápidos (5-10 minutos em vez de 2 horas).

Por outro lado, na variante proposta por Vialatte (1984) verifica-se que a superfície de contacto dos cristais com o vinho é multiplicada por 2,5 (com a adição de 10 g em vez de 4 g de cristais/L), o que provoca um aumento da área de contacto e consequentemente o estado de sobressaturação do vinho. Este facto torna o teste mais preciso para avaliar a estabilidade de um vinho (Ribéreau-Gayon *et al.*, 1998).

4.3. Teste de Würdig

WÜRDIG *et al.* (1982) verificaram que a baixas temperaturas, quanto maior a quantidade de THK um vinho for capaz de dissolver, menor será o seu grau de sobressaturação em relação a este sal, ficando assim menos suscetível à ocorrência destas formações cristalinas. A partir desta demonstração foi inserido o conceito de

temperatura de saturação de um vinho.

4.3.1. Conceito de temperatura de saturação

A temperatura de saturação (T_{sat}) do vinho para o hidrogenotartarato de potássio representa o nível de saturação desse vinho em relação a este sal. Corresponde à temperatura mínima à qual o vinho se encontra saturado de hidrogenotartarato de potássio e abaixo da qual este sal é solúvel no vinho.

Quanto mais hidrogenotartarato de potássio for possível dissolver a baixas temperaturas, menos sobressaturado se encontra o vinho, e logicamente, quanto mais elevado for o valor de T_{sat} , mais sobressaturado está o vinho, logo maior é o risco de cristalização aquando de uma diminuição dessa temperatura. Pelo contrário, quanto menor for a T_{sat} , menos sobressaturado está o vinho e mais apto está para solubilizar o THK, logo maior será a sua estabilidade tartárica (Flanzy, 2003). Assim, valores baixos de T_{sat} indicam elevada estabilidade de um vinho (Lazanta e Gómez, 2012).

Esta temperatura (T_{sat}) é determinada medindo a condutividade elétrica da amostra de vinho em duas fases diferentes durante um ciclo de temperaturas. É feita a comparação do aumento da condutividade do vinho quando é sujeito a uma subida da temperatura, com o aumento da condutividade desse mesmo vinho depois de serem adicionados cristais de hidrogenotartarato de potássio. A temperatura de saturação é a temperatura à qual o valor das duas condutividades coincide (Cameira dos Santos *et al.*, 2002).

A limitação apresentada por este método, é que muitas vezes a T_{sat} determinada não corresponde à temperatura de estabilidade real, devido à grande metaestabilidade do THK e à presença de inibidores de crescimento dos cristais (Maujean *et al.*, 1985), o que leva a diferenças que podem variar de 5 a 12,5 °C em vinhos brancos, e 10 a 21,1 °C em vinhos tintos (Berta, 1993; *cit. in* Lazanta e Gómez, 2012).

Assim, a T_{sat} pode ser utilizada como método de avaliação da instabilidade tartárica com base na solubilização de um sal e não na sua cristalização. O facto de se basear no fenómeno de solubilização do sal, contrariamente aos testes descritos anteriormente que se fundamentam em fenómenos de cristalização, pode ser referido como o aspeto vantajoso do teste. Tal facto deve-se a que, a solubilização de um sal é um fenómeno espontâneo, rápido, reprodutível, pouco dependente da granulometria dos cristais adicionados e independente do estado coloidal do vinho no momento da determinação (Ribéreau-Gayon *et al.*, 1998).

Em suma, a T_{sat} de um vinho pode ser usada como um indicador da estabilidade desse vinho (Lazanta e Gómez, 2012), sendo uma medição mais fiável para prevenção de

precipitações a longo prazo (durante o armazenamento e envelhecimento), uma vez que é independente de qualquer reorganização coloidal (Würdig *et al.*, 1982).

4.3.2. Procedimento para determinação da temperatura de saturação

A T_{sat} de um vinho é determinada pela medição da condutividade elétrica em função da temperatura em duas etapas; a primeira sem adição de cristais e a segunda com adição de cristais.

Na **primeira etapa**, a amostra de vinho (100 mL) é arrefecida até à temperatura de 0 °C sob agitação continua. Após a estabilização a 0 °C, a amostra é submetida a um progressivo aumento da temperatura até uma temperatura previamente programada (aproximadamente 30 a 35 °C), e com incrementos na ordem de 0,5 °C. O condutivímetro inserido na amostra fornece leituras da condutividade a cada alteração da temperatura (aumento de 0,5 °C). A variação da condutividade relativa aos aumentos da temperatura do vinho sem adição cristais de THK é registada e representada graficamente por uma linha reta.

Segundo Cotea e Sauciuc (1994); *cit. in* Mira (2004), a curva corresponde a uma equação de segundo grau de forma parabólica do tipo $y = ax^2 + bx + c$ mas, dado possuir um grau de curvatura grande, podemos representar a variação da condutividade versus temperatura por uma regressão linear do tipo $y = ax + b$.

Na **segunda etapa**, a amostra é novamente arrefecida até 0 °C. Após estabilização da temperatura são adicionados 4 g/L de cristais de THK, mantendo-se o vinho sob agitação continua durante algum tempo (10 a 15 minutos) para que ocorra a cristalização induzida. Sucede-se novo aumento da temperatura com incrementos de 0,5 °C até que se atinjam os 30 °C (ou temperatura programada), sendo a condutividade lida em cada ponto. Esta segunda etapa permite obter a representação gráfica da variação da condutividade com a temperatura, referente à adição de cristais.

Pela observação da Figura 6, e analisando a curva referente à adição de cristais, podemos verificar que a condutividade do vinho para temperaturas próximas de 0 °C é menor do que a verificada para o vinho sem adição de cristais; isso revela que a baixa temperatura, a adição de cristais induz a cristalização, confirmando o estado de saturação do vinho.

Com a adição de cristais, a condutividade aumenta de forma linear com o aumento da temperatura até um dado momento, altura em que se inicia a dissolução do THK. A partir desse momento, a variação da condutividade com a temperatura é descrita por uma equação exponencial de solubilidade, do tipo $y = m e^{nx}$ (Cotea e Sauciuc, 1994; *cit. in* Mira 2004). A temperatura para a qual a curva exponencial de solubilidade intercepta a reta da condutividade do vinho sem adição de cristais corresponde à temperatura de saturação do vinho.

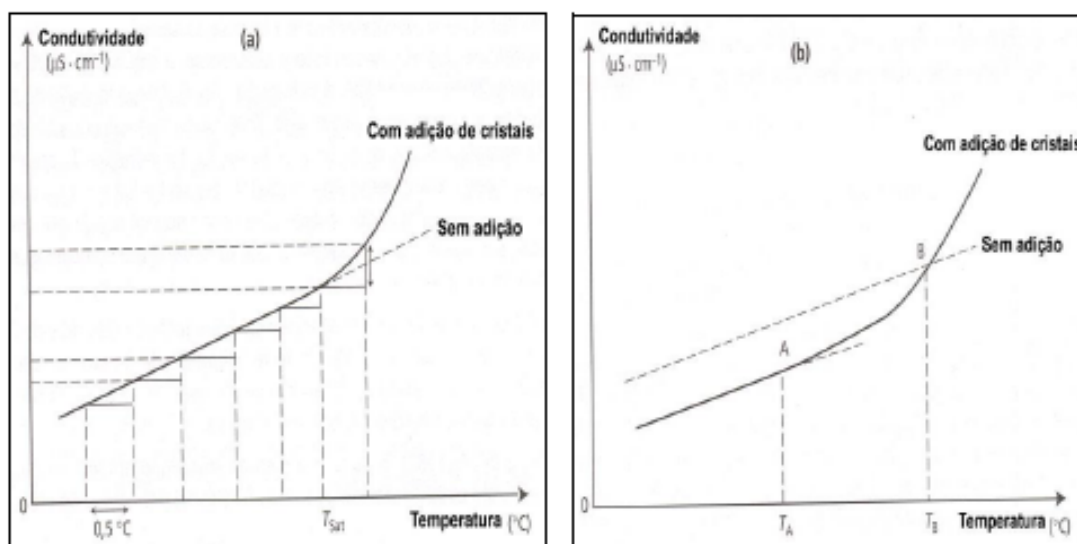


Figura 6: Determinação da temperatura de saturação (T_{sat}) de um vinho, pelo método do gradiente de temperatura.

(Würdig *et al.*, 1982)

Legenda: **(a)** Vinho pouco saturado, em que não ocorre cristalização induzida após adição dos cristais de THK; **(b)** vinho muito saturado; ocorre cristalização induzida após adição dos cristais de THK

Dado ao tempo necessário à sua realização, num contexto industrial a determinação experimental da temperatura de saturação pelo método do gradiente de temperaturas é inconciliável com a necessidade de resposta rápida exigida para a monitorização da eficiência do tratamento. Numa tentativa de minimizar esta questão, Würdig *et al.* (1982), estabeleceram uma correlação linear com base em estudos estatísticos de várias centenas de vinhos, definida pela expressão seguinte:

Expressão 7

$$T_{sat} = 20 - \frac{(\Delta L) 20^{\circ}C}{29,3}$$

Através da expressão acima representada é possível determinar a T_{sat} de uma forma muito fiável e bastante rápida, em que $(\Delta L) 20^{\circ}C$ representa a diferença de condutividade do vinho depois da adição de 4 g/L de cristais de THK, e a condutividade medida antes dessa adição, a uma temperatura constante ($20^{\circ}C$). A vantagem prática do uso da equação é que permite determinar a temperatura de saturação de um vinho de uma forma rápida, usando somente duas medições. O inconveniente desta correlação linear é ser apenas aplicável a vinhos cuja temperatura de solubilização do THK esteja compreendida entre 7 e $20^{\circ}C$.

A figura abaixo mostra a determinação da temperatura de saturação de um vinho, em função da variação da condutividade, a 20 °C ($\Delta L_{20\text{ °C}}$) antes e após a adição de cristais de THK.

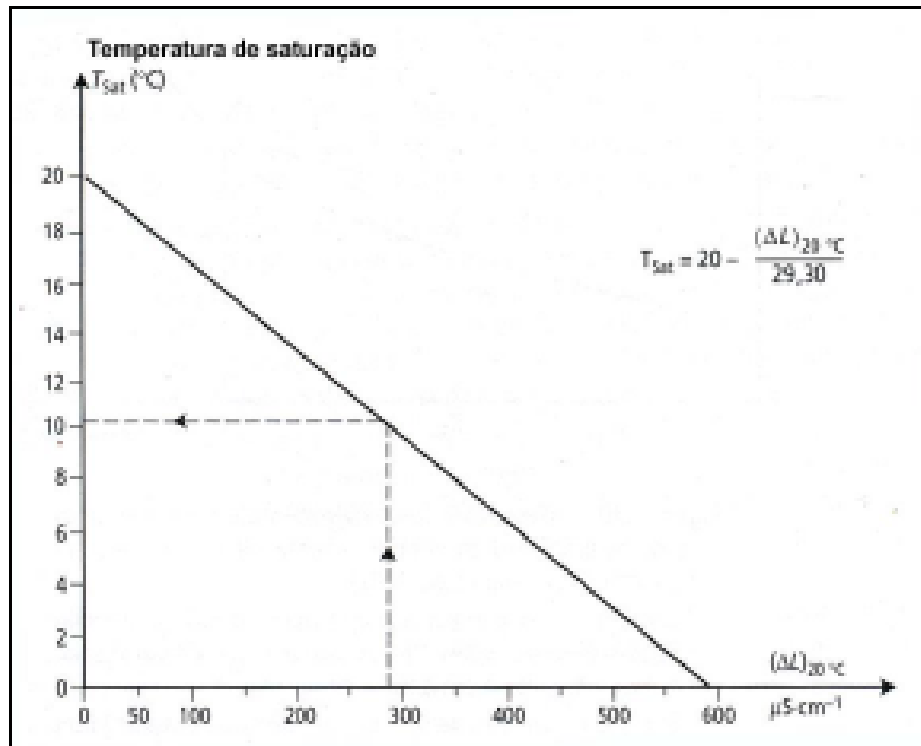


Figura 7: Determinação da temperatura de saturação de um vinho, em função da variação da condutividade a 20 °C ($\Delta L_{20\text{ °C}}$), antes e após a adição de cristais de THK. (Würdig *et al.*, 1982)

Para o cálculo de temperaturas de saturação entre 20 e 30 °C, situação que ocorre de forma frequente em vinhos tintos e rosés, Maujean *et al.* (1985) sugeriram uma extensão da equação de Würdig com base na determinação da variação da condutividade a 30 °C antes e após a adição de cristais de THK (Expressão 8):

Expressão 8

$$T_{\text{sat}} = 29,91 - \frac{(\Delta L)_{30\text{ °C}}}{58,3}$$

Para otimização do método de determinação da temperatura de saturação, Cameira dos Santos *et al.* (2001b, 2002) propuseram que para a determinação da curva sem a adição de cristais, os incrementos de temperatura no aquecimento fossem de 1 °C/min, enquanto para a curva com adição de cristais o gradiente de temperatura fosse de 0,5 °C/min.

4.3.3. Relação entre a temperatura de saturação e temperatura de estabilização

A temperatura de saturação de um vinho, ou seja aquela á qual o vinho é capaz da dissolução do THK, dá uma indicação do seu estado de sobressaturação, no entanto não fornece uma informação exata sobre a sua instabilidade isto é, a temperatura abaixo da qual há risco de ocorrência de precipitações tartáricas, informação importante para os técnicos da enologia. Para contornar esta situação, Maujean *et al.* (1985) estabeleceram uma relação entre a temperatura da saturação (T_{sat}) e a temperatura de estabilidade (T_{est}), para vinhos brancos secos (Expressão 9):

$$\text{Expressão 9} \quad T_{est} = T_{sat} - 15 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

Assim, por exemplo para que um vinho esteja estável a -4°C , a temperatura de saturação não deverá exceder os 11°C .

Note-se que esta equação ignora totalmente o papel dos colóides protetores, e que é apenas válida para um vinho com teor de álcool de 11 % vol.

Para os vinhos brancos, com um teor de álcool superior a 12,5 % vol., ou os que são destinados para uma segunda fermentação (espumantes) em que o teor alcoólico aumenta em cerca de 1,5 % vol., a equação passa a ser a seguinte:

$$\text{Expressão 10} \quad T_{est} = T_{sat} - 12 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

Esta equação mostra que, se por exemplo a estabilidade tartárica é necessária a -4°C , a temperatura de saturação não deve exceder 8°C .

Do mesmo modo, para os vinhos tintos Gaillard *et al.*, (1990) relacionaram a estabilidade tartárica com dois parâmetros, a temperatura de saturação (T_{sat}) e o índice de polifenóis totais (IPT). Desta interação culminou que os vinhos tintos podem considerar-se estáveis se:

$$\text{Expressão 11} \quad T_{sat} (^{\circ}\text{C}) < (10,81 + 0,297 \text{ IPT})$$

Tomando como exemplo um vinho tinto com IPT = 60, este estaria instável se T_{sat} for superior a $28,6^{\circ}\text{C}$.

Estas regras, baseadas na solubilização do THK, fenómeno que não tem em conta a composição do vinho e o seu estado coloidal, são aplicáveis ao controlo de tratamentos de estabilização tartárica pelo frio. Nos tratamentos em que são utilizados aditivos para inibição da cristalização, como o ácido metatartárico, a goma-arábica ou as manoproteínas não permitem o controlo da eficácia do tratamento.

Para estes casos (Ribéreau-Gayon *et al.*, 1998) referem que a medição da temperatura de cristalização é o parâmetro mais adequado para avaliação do efeito “colóide protetor”.

4.4. Avaliação do grau de instabilidade tartárica

Escudier *et al.* (1993) desenvolveram este teste para determinação do grau de instabilidade tartárica (GIT) de vinhos a serem estabilizados por eletrodiálise. Tem como base o cálculo da condutividade de um vinho que se considere estável a essa mesma condutividade.

Para tal, mantém-se a amostra a - 4 °C sob agitação continua durante 4 horas e após filtração e adição de 4 g/L de THK de granulometria controlada, período durante o qual se regista a evolução da condutividade desde o início (Ci) até ao final (Cf).

A evolução da diminuição da condutividade é modelizada para calcular a condutividade para um período de tempo infinito. O modelo matemático da curva (condutividade em função do tempo) é do tipo indicado na Expressão 12:

Expressão 12
$$\log y = (a+cx)(1+bx)^{-1}$$

O resultado encontrado corresponde à condutividade indicativa da estabilidade de um vinho à temperatura do teste, para um período de tempo infinito.

Tendo em conta a condutividade inicial do vinho Ci(0) (para t=0) e o valor da condutividade calculada pelo teste Cf (infinito) é possível determinar o grau de instabilidade tartárica (GIT) de um vinho em percentagem (Expressão 13):

Expressão 13
$$\text{GIT (\%)} = \frac{\text{Ci (0)} - \text{Cf (inf)}}{\text{Ci (0)}} \times 100$$

Desta forma, consideram-se vinhos estáveis quando os valores de GIT estiverem abaixo dos 3%, (Escudier *et al.*, 1993). Em vez disto, Moutounet e Bartle (2001) manifestam que devem ser tidos em consideração os seguintes critérios para a avaliação da estabilidade dos vinhos, como:

- O vinho pode ser considerado estável, se a diminuição teórica da condutividade for inferior a 5%;
- O vinho encontra-se instável, se a diminuição for superior a 10%;
- O vinho considera-se “em risco”, se os valores da diminuição teórica da condutividade estiverem compreendidos entre 5% e 10%, dependendo a

decisão de o submeter a outro tratamento, unicamente de aspetos económicos.

Pode considerar-se um teste relativamente simples, fiável mas algo demorado, tendo como vantagem a decisão particular de tratamento, adaptando-a à instabilidade própria de cada vinho. (Escudier *et al.*, 1998).

4.5. Software de cálculo Mextar®

Numa abordagem diferente das anteriormente apresentadas, Devatine *et al.* (2002), cit. por Andrade (2012) desenvolveram o *software Mextar®* para estimar a previsão da instabilidade tartárica.

Esta metodologia permite avaliar os riscos de precipitação tartárica, simular a fermentação maloláctica, calcular acidificações, e medir a quantidade de cristais de tartarato a ser removida para se obter a estabilidade tartárica.

Por transposição dos métodos utilizados para a cristalização em solução aquosa, este *software* oferece uma medição segura do grau de estabilidade ou de instabilidade de um vinho. Para tal, utiliza cálculos de análise dos dados dos constituintes de acidez do mesmo. Com conhecimento dos valores de pH, acidez total, teor de potássio, teor de ácido tartárico e grau de alcoólico, podem ser realizadas simulações de previsão de instabilidade tartárica, sendo assim teoricamente possível saber se um vinho deve ser sujeito a um tratamento de estabilização.

4.6. Teste baseado no pH e nos teores alcoólico e ácido tartárico do vinho

Também denominado vulgarmente por teste das três determinações (Flanzy, 2003), este teste é fundamentado em quadros de três entradas (pH, % vol. etanol, ácido tartárico) que facultam a concentração limite máxima para o potássio e para o cálcio (Mira, 2003) acima das quais o vinho é considerado instável.

Escudier *et al.* (1998) classificaram este teste como relativamente simples, rápido mas pouco fiável pois não considera todos os parâmetros, em particular os inibidores de cristalização (Flanzy, 2003).

5. MÉTODOS DE ESTABILIZAÇÃO TARTÁRICA

Existem diferentes alternativas para resolver a problemática da estabilização tartárica dos vinhos.

Os tratamentos utilizados de índole preventiva podem diferenciar-se em (Flanzy, 2003):

- Métodos por cristalização - indução da cristalização antes do engarrafamento;
- Métodos por permuta de iões - eliminação dos iões em excesso presentes no vinho (resinas permutadoras de iões, eletrodíálise);
- Métodos que impedem a precipitação - adição de inibidores da cristalização (colóides protetores).

Numa outra perspetiva, podem ainda ser classificados em métodos físicos e métodos químicos (Escudier *et al.*, 1998; Flanzy, 2003).

- Os métodos físicos são geralmente métodos extrativos, que têm por objetivo diminuir a concentração em hidrogenotartarato de potássio ou em tartarato neutro de cálcio. Pode dizer-se de uma maneira geral, que são métodos de “eliminação”. Existem em maior número e alguns utilizam coadjuvantes de processo para facilitar a eliminação ou extração do hidrogenotartarato de potássio (Flanzy, 2003).
- Os métodos químicos baseiam-se na adição de produtos exógenos capazes de impedir as precipitações a longo prazo, que comportando-se como colóides protetores, vão inibir a cristalização mantendo o estado de sobressaturação. A utilização de coadjuvantes tende cada vez mais a ser evitada, por um lado pelo especto qualitativo dos vinhos e por outro, pela dificuldade de controlo da sua eficácia ao longo do tempo.

5.1. Estabilização física

5.1.1. Estabilização pelo frio

O denominador comum de todas as técnicas de estabilização por frio é provocar de uma forma preventiva uma cristalização para eliminar os compostos em sobressaturação. Estes compostos são instáveis a curto prazo nas condições normais de utilização do vinho. O frio artificial é produzido em geral por transformação de uma potência elétrica (KW) em energia térmica (frigorias) dispersada para o vinho através de um permutador térmico (Flanzy, 2003).

É sabido que principalmente os vinhos jovens se encontram saturados em hidrogenotartarato de potássio e por vezes em tartarato neutro de cálcio. Quando se

arrefece um vinho, é ultrapassado o limite de solubilidade principalmente do hidrogenotartarato de potássio e uma parte deste sal forma um composto cristalino que precipita lentamente nas paredes e fundo da vasilha de armazenamento sob a forma de tartaratos. Esta precipitação lenta pode durar semanas, ou por vezes alguns meses até que se alcance o novo equilíbrio estabelecido pela temperatura mais baixa.

O procedimento normal para a estabilização do vinho pelo frio antes do engarrafamento com a finalidade de evitar uma precipitação de cristais de hidrogenotartarato, consiste em arrefecer o vinho num permutador até uma temperatura próxima do seu ponto de congelação e armazená-lo num depósito isolado durante duas a três semanas, após o que se filtra enquanto ainda se encontra à mesma temperatura (Ribéreau-Gayon *et al.*, 2006).

Os avanços da tecnologia têm dado lugar a alterações importantes neste processo de estabilização, particularmente através de uma melhor compreensão dos princípios de nucleação implicados na precipitação do hidrogenotartarato de potássio presente no vinho, o principal responsável pela instabilidade tartárica.

É inequivocamente uma realidade que devido às exigências de mercado, cada vez mais é necessário o embalamento de vinhos muito jovens, e que devido a esta característica detêm um nível de instabilidade maior que os vinhos de estágio já sujeitos às baixas temperaturas naturais durante o inverno. Este frio natural tem, como é conhecido, um efeito positivo sobre o vinho, nomeadamente no que diz respeito à estabilização de compostos como matéria corante e alguns sais do ácido tartárico.

Como já referido os sedimentos de hidrogenotartarato de potássio, e em menor grau os de tartarato neutro de cálcio, são algumas das consequências mais comuns de instabilidade em vinhos engarrafados. Perante isto, a aplicação de frio artificial para estabilização tartárica do vinho foi durante muitos anos uma técnica indispensável e a mais comumente utilizada de forma a obter um tratamento mais precoce, rápido e seguro face ao aparecimento das precipitações tartáricas. Este método é de todos o mais antigo e tradicional, estando a sua eficácia dependente da composição do vinho e do tempo de tratamento (Lazanta e Gómez, 2012).

O hidrogenotartarato de potássio é fortemente insolubilizado pelas baixas temperaturas, pelo que não existe um risco adicional de precipitação após o tratamento pelo frio, desde que o vinho não seja sujeito a uma temperatura mais baixa que a do tratamento a que foi submetido, e a sua estrutura coloidal não seja alterada.

Em 1977, Perin determinou a temperatura necessária à qual o vinho deve ser submetido para existir precipitação do hidrogenotartarato de potássio. A determinação dessa temperatura é efetuada recorrendo à expressão da página seguinte:

A solubilidade do hidrogenotartarato de potássio é ainda reduzida pela presença de etanol, mas a sua precipitação é parcialmente inibida pelos colóides protetores, que revestem os núcleos de cristalização e os impedem de crescer. Por esta razão, há vinhos, principalmente vinhos tintos, que precipitam THK vários meses após a fermentação.

No entanto, no que diz respeito ao TCa, nem sempre a quantidade que se encontra em excesso, é eliminada pelas baixas temperaturas. Nalguns casos, a precipitação deste sal pode mesmo ocorrer num vinho estabilizado pelo frio. Por essa razão, este método de estabilização nem sempre é totalmente eficaz (Maujean *et al.*, 1984), havendo necessidade de recorrer a tratamentos adicionais para assegurar a estabilidade completa.

O princípio básico comum a todas as técnicas de estabilização pelo frio é a diminuição da temperatura do vinho até próximo da sua temperatura de congelação para induzir uma cristalização preventiva com a consequente separação dos cristais formados (Boulton *et al.*, 1996; Uitslag *et al.*, 1996; *cit. in* Nunes, 2011; Lazanta e Gómez, 2012). A sua eficácia depende da constituição do vinho, cujo teor coloidal desempenha um papel importante (Usseglio-Tomasset, 1980).

Assim, a pré-preparação do vinho é um fator determinante na eficácia de qualquer tratamento pelo frio. Para maior êxito da estabilização, o vinho deverá ser previamente clarificado por centrifugação ou filtração, para eliminação dos colóides protetores e outros constituintes interferentes (Blouin, 1982; Maujean *et al.*, 1985; Mira, 2004).

A técnica do tratamento pelo frio é ainda eficaz na clarificação de vinhos novos, bem como na estabilização da cor, particularmente nos vinhos tintos. O impacto desta estabilização sobre a eliminação de colóides é claramente demonstrado pela melhoria nos caudais de filtração para certos vinhos com um índice de colmatagem alto. No entanto pode ter algumas desvantagens visto ser um processo longo, com elevados custos energéticos, perdas significativas de vinho e diminuição da intensidade da cor por precipitação parcial de polifenóis juntamente com os sais de THK (Gomez *et al.*, 2003). Também podem ser referidos elevados custos ao nível de equipamentos de implementação do sistema (permutador de calor, cubas isotérmicas), além dos custos ambientais relacionados com os cristais retirados. (Lin Lin Low, 2007; *cit. por* Nunes, 2011).

A utilização do frio contempla diferentes técnicas para estabilização tartárica do vinho, podendo dividir-se em três grupos básicos:

- a) Estabilização de longa duração sem adição de cristais;
- b) Estabilização de curta duração com adição de cristais (método de contacto);
- c) Estabilização de curta duração por contacto, em processo contínuo ou dinâmico.

5.1.1.1. Estabilização de longa duração sem adição de cristais

Este é o método tradicional de estabilidade tartárica. Consiste em arrefecer o vinho até próximo da sua temperatura de congelação, para induzir a nucleação espontânea.

Geralmente um permutador permite levar progressivamente (com formação de cristais de grandes dimensões), ou rapidamente (com formação de pequenos cristais muito numerosos, que favorecem uma velocidade de cristalização mais elevada), o vinho a uma temperatura negativa (previamente determinada). O vinho é armazenado e mantido a esta temperatura durante 8 a 10 dias (vinhos brancos) ou várias semanas no caso dos vinhos tintos (Saint-Pierre *et al.*, cit. in Flanzy, 2003), antes de se proceder à sua filtração à temperatura do tratamento (Blouin, 1982; Escudier *et al.*, 1998; Ribéreau-Gayon *et al.*, 2006).

Geralmente 1 ou 2 dias são suficientes para eliminar matéria corante coloidal de vinhos tintos, mas 5 ou 6 dias nem sempre são suficientes para permitir a precipitação do THK. Assim, este processo torna-se bastante lento, sendo necessárias na prática, aproximadamente duas a três semanas (Lazanta e Gómez, 2012) para se obter em teoria, uma completa estabilização tartárica.

Como já foi referido, o arrefecimento pode ser lento e progressivo, com formação de grandes cristais, facilitando a sua remoção; no entanto a precipitação é incompleta. O arrefecimento rápido e intenso promove uma maior precipitação com a formação de cristais de reduzidas dimensões, mas com o inconveniente de serem difíceis de separar por filtração e que se redissolvem rapidamente se a temperatura aumentar (Ribéreau-Gayon *et al.*, 2006).

É recomendada a agitação do vinho durante o processo de arrefecimento para facilitar a aglomeração do precipitado.

5.1.1.2. Estabilização rápida com adição de cristais (método de contacto)

Inicialmente descrita por Muller-Spath (1979), esta técnica consiste no arrefecimento do vinho até uma temperatura próximo de 0 °C, o que apresenta vantagens económicas (ao nível do consumo energético), e adicionar-se-lhe cerca de 4 g/L de cristais de THK exógeno de granulometria inferior a 60 µm, originando desta forma

uma superfície de cristalização considerável. O vinho é mantido sob agitação contínua, induzindo uma cristalização mais rápida (Saint-Pierre *et al.*, *cit. in* Flanzky, 2003).

Com a adição de cristais a baixa temperatura é promovida a nucleação secundária homogênea. Estes cristais funcionam como núcleos de cristalização, desprezando-se deste modo a fase de indução. Também a agitação do vinho aumenta a quantidade de núcleos de cristalização e a velocidade de crescimento dos cristais. Após algum tempo de contacto para que ocorra crescimento dos cristais, o THK do vinho e o que foi adicionado são separados por sedimentação, centrifugação ou filtração (Muller-Spath, 1979; Rhein e Neradt, 1979; Blouin, 1982).

Esta tecnologia utiliza um cristizador (dotado de um permutador), equipado com um agitador e um fundo de forma cônica (para recolha de sedimentos) onde o vinho é mantido até que o sedimento tenha sido retirado, evitando novamente a dissolução de cristais.

Comparativamente com a técnica anterior, esta permite reduzir o tempo de tratamento para 4 horas, ou por vezes menos para vinhos brancos, tornando possível efetuar 2 a 3 ciclos de tratamento por dia. O vinho ao ser mantido a 0 °C em vez de temperaturas negativas permite alguma economia energética. No entanto, o preço elevado dos cristais apresenta-se como desvantagem do processo, sendo minimizada pela reutilização dos mesmos (Ribéreau-Gayon *et al.*, 2006).

Em vinhos tintos novos é possível a reutilização dos cristais de 2 a 3 vezes, e 5 a 10 vezes em vinhos brancos secos, desde que garantida a sua perfeita qualidade microbiana e organolética (Blouin, 1982). A eficácia da reutilização dos cristais foi demonstrada por Maujean *et al.* (1986), não recomendando estes autores a reutilização em vinhos tintos devido à adsorção de compostos fenólicos na superfície dos cristais ocasionar perda de eficiência dos mesmos.

Foi ainda demonstrado por Robillard *et al.* (1994), *cit. in* Mira (2004), que é possível estabilizar simultaneamente o vinho em relação ao THK e ao TCa utilizando cristais de TCa, uma vez que a adição de cristais de TCa induz a cristalização do THK, mas o inverso não se verifica (Mínguez e Hernández, 1998).

Há no entanto a considerar a atenção em relação à "proteção" do vinho no que respeita às oxidações durante a estabilização pelas técnicas de frio, uma vez que o risco da sua ocorrência aumenta durante a agitação, embora esta seja recomendada para manter os cristais de KHT em suspensão.

Este processo de estabilização representa um desenvolvimento importante de estabilização rápida dos vinhos pelo frio e principalmente a considerável redução do tempo de tratamento. Apresenta vantagens em relação ao seu tradicional armazenamento prolongado (câmaras frigoríficas, por exemplo), uma vez que é menos consumidor de energia e de espaço de infraestruturas em termos de equipamentos.

5.1.1.3. Estabilização de curta duração por contacto direto, em processo contínuo ou dinâmico

É um método contínuo de estabilização tartárica em que se dá o arrefecimento rápido do vinho, e onde o tempo de tratamento é definido pelo caudal tratado em função do volume do cristalizador e pelo estado de sobressaturação do vinho (Blouin, 1982; Escudier *et al.*, 1998; Ribéreau-Gayon *et al.*, 2006).

A circulação do vinho dá-se através de um permutador antes de entrar no cristalizador em agitação contínua. No permutador, é sujeito a um choque térmico até temperatura próxima do seu ponto de congelação, permanecendo aí algum tempo após o que sai, sendo filtrado ou centrifugado à temperatura do tratamento para evitar a dissolução do THK (Blouin, 1982; Andrade, 2012).

A crioconcentração gerada pelo choque térmico leva a um aumento momentâneo do teor alcoólico favorecendo a sobressaturação necessária para a nucleação primária. Reúnem-se assim dentro do cristalizador as condições ideais para o rápido crescimento dos cristais devido ao estado de sobressaturação e à turbulência.

O tratamento em contínuo torna-se exigente em termos de controlo do processo, exigindo metodologia rápida de controlo da eficácia com vista a determinar a necessidade ou não da recirculação do vinho no cristalizador. É também de extrema importância o controlo da qualidade dos cristais.

Para facilitar o processo de cristalização é aconselhável eliminar previamente alguns colóides protetores do vinho a fim de melhorar a precipitação.

O tratamento pelo frio pode ter necessidade de ser complementado com outros tipos de tratamentos, como por exemplo resinas permutadoras de iões, eletrodiálise ou adição de ácido metatartárico devido à sua eficácia ser por vezes relativa.

Em suma, quaisquer que sejam os processos de curta duração por contacto em contínuo estão sempre envolvidas três etapas sequenciais:

1. Arrefecimento do vinho a uma temperatura próxima do seu ponto de congelação;
2. Manutenção do vinho à mesma temperatura durante o tempo de contacto, (vários dias no processo estático, alguns minutos no processo dinâmico);
3. Filtração final do vinho a baixas temperaturas para separação dos cristais de hidrogenotartarato formados.

5.1.2. Estabilização por osmose inversa

A osmose inversa é um processo em que ocorre a concentração de uma solução por eliminação de água, sob a ação de uma pressão superior à pressão osmótica, e através de membranas específicas.

Durante o processo dá-se o fracionamento temporário do vinho em duas fases: o permeado e o concentrado. O concentrado é a fração que contém os tartaratos. Esta fração sofre um arrefecimento durante um curto período de tempo para promover a cristalização dos sais tartáricos. É posteriormente filtrada para a remoção dos cristais e misturada com o permeado para a reconstituição do vinho (Maurel, 1992). Este tratamento é eficaz apenas em relação ao THK (Wucherpfenning, 1980).

5.1.3. Estabilização por diminuição do estado de sobressaturação

Existem ainda outras alternativas para a estabilização tartárica, que resultam na diminuição do teor de potássio, e consequente diminuição do estado de sobressaturação do vinho, são elas:

- Eletrodiálise;
- Permuta iónica.

5.1.3.1. Estabilização por eletrodiálise

A eletrodiálise é um processo que permite separar iões e catiões de moléculas neutras em solução de acordo com a sua carga elétrica. O processo acontece através de membranas de permeabilidade seletiva e sob ação da passagem de um campo elétrico (Biau e Siodlak, 1997; Moutounet *et al.*, 1997; Escudier *et al.*, 1998; Ribéreau-Gayon *et al.*, 1988 *cit. in* Nunes, 2011), dando origem ao deslocamento dos iões através de membranas alternadamente catiónicas e aniónicas (Gavach, 1992).

Os iões movem-se através do campo elétrico num sentido ou noutro, sendo assim possível extraí-los em grande quantidade da solução. O princípio da eletrodiálise é pois baseado nas propriedades seletivas das membranas permitindo somente a passagem de catiões ou de aniões (Escudier *et al.*, 1998).

As primeiras experiências com eletrodiálise foram realizadas em 1975, no entanto só ao cabo de aproximadamente 20 anos se desenvolveu um sistema para estabilização tartárica de vinhos (Ribéreau-Gayon *et al.*, 1998). Trata-se de um processo que se adapta ao equilíbrio físico-químico de cada vinho, eliminando somente a quantidade de potássio e de ácido tartárico necessária à obtenção da estabilidade. Deste modo a intensidade do tratamento por eletrodiálise é “adaptável” em função da instabilidade tartárica de cada vinho, e é limitada à necessidade da prevenção dos riscos de

aparecimento de cristais nos vinhos engarrafados. Para além disso, o tratamento elimina uma parte do cálcio, tornando os vinhos mais estáveis ao nível das precipitações de tartarato neutro de cálcio.

O processo de estabilização por eletrodialise revela-se uma ferramenta disponível que se integra na estratégia de segurança/qualidade das empresas vinícolas. Por comparação com os tratamentos clássicos, a opção eletrodialise permite uma economia em adjuvantes de filtração, cristais de hidrogenotartarato de potássio ou ácido metatartárico, segundo as situações tecnológicas utilizadas. Apresenta também um custo energético baixo (Escudier, 2002).

Uma célula de eletrodialise simples é composta por dois compartimentos separados por membranas alternadas aniónicas e catiónicas. A migração dos catiões em direção ao cátodo, e dos aniões em direção ao ânodo deve-se á diferença de potencial nos terminais dos elétrodos. Os catiões passam através da membrana catiónica permeável e são retidos no compartimento do concentrado, porque a próxima membrana é apenas permeável aos aniões. Do mesmo modo, os aniões são atraídos para o elétrodo positivo, passando através da membrana permeável aos aniões e são acumulados no compartimento do concentrado, uma vez que a membrana seguinte é apenas permeável aos catiões (Figura 8). À medida que o processo avança, o compartimento de alimentação (onde passa o vinho) perde os iões (catiões e aniões) sendo o seu conteúdo conhecido como o *diluto*. O conteúdo do compartimento enriquecido pelos iões recebidos é conhecido como o *concentrado*.

A estabilização é conseguida, gradual e continuamente à medida que o vinho circula em camada fina (0,3 a 2 mm) e uniforme pela pilha de membranas. Os iões contidos no vinho deslocam-se para os compartimentos adjacentes (de concentração) onde são retidos com o conseqüente aumento do seu teor. O vinho fica desta forma empobrecido em iões potássio, cálcio e tartarato (Wucherpfenning, 1980; Strathman, (1986); Moutounet *et al.*, 1991; 1994a, b; 1997).

A especificidade das membranas permite que diferentes tipos de pares de membranas tenham diferentes capacidades para eliminar diferentes tipos de iões, sendo possível melhorar a eliminação de potássio escolhendo o par ideal de membranas, e com influência mínima noutras características do vinho (Ribéreau-Gayon *et al*, 2006).

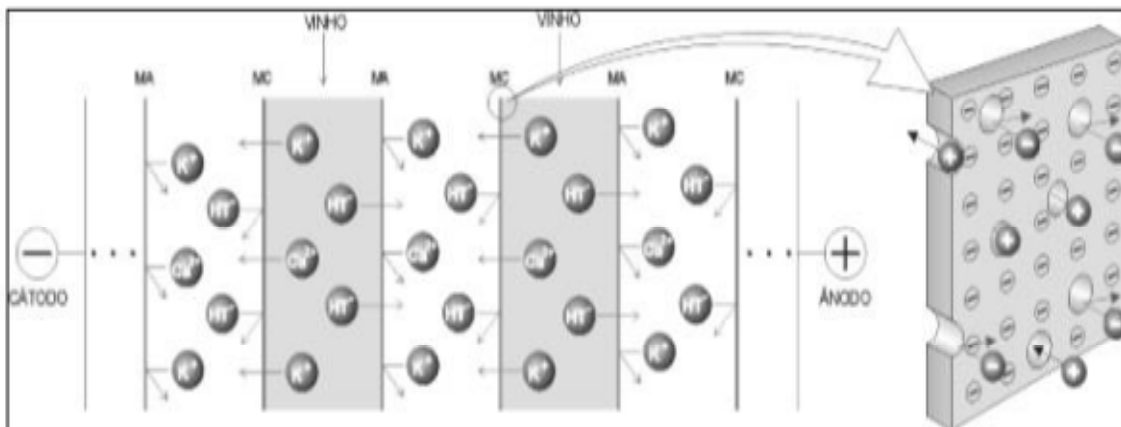


Figura 8: Esquema de um empilhamento de eletrodialise e detalhe de uma membrana (Cameira dos Santos *et al.*, 2000)

Legenda: MA - membrana aniônica; MC membrana catiônica; HT⁻ - ião bitartarato; Ca²⁺ - ião cálcio; K⁺ - ião potássio

Um eletrodializador é formado por uma série de células, com até 700 pares de membranas identicamente dispostas como um filtro de prensa. O sistema é submetido a uma diferença de potencial na ordem de 1 V/cm e o concentrado acumula-se gradual e alternadamente nas células de concentrado, enquanto a solução nas outras células torna-se diluída. Um quadro separador permite a circulação uniforme do vinho, em camada fina (0,3 a 2 mm) através cada membrana.

5.1.3.2. *Permuta iônica*

i. **Princípio**

A permuta iônica é uma técnica física, extrativa que se baseia na troca dos compostos instáveis do ácido tartárico, por outros compostos mais estáveis (Saint-Pierre *et al.*, *cit. in* Flanzky, 2003).

É um processo de substituição ao nível iônico, no qual os iões de uma determinada carga presentes numa solução são retirados dessa solução por adsorção no permutador de iões. O permutador, sólido e insolúvel na água, mas hidratado, pode ser de natureza salina, ácida ou básica, podendo o seu teor de água ser superior a 50% da sua massa total. É nesta quantidade de água (de hidratação) que ocorrem as trocas iônicas. O objetivo é que esses iões sejam substituídos por equivalente quantidade de outros iões de carga igual cedidos pelo sólido, não sendo os iões de carga oposta afetados pelo processo.

Segundo Dardel e Arden (1989), a permuta iônica pode classificar-se em três categorias:

- **Substituição** - princípio que se baseia na remoção de íons de uma solução sendo permutados por outros de igual carga;
- **Eliminação** – pode descrever-se como uma variante da situação anterior, e ser exemplificada pelo processo de desmineralização da água; ao fazer-se percolar a água por um permutador catiónico (sob a forma H^+) e por um permutador aniónico (sob a forma OH^-), o resultado é a eliminação de todos os íons e a sua substituição por água (H^+ e OH^-);
- **Separação** – quando um líquido contendo vários íons diferentes atravessa permutador, a fixação dos íons processa-se de forma diferente, ou seja na separação os íons emergem por ordem crescente de afinidade para o permutador.

A Figura 9 pretende mostrar a fixação dos íons Y^+ na estrutura de uma resina sob a forma X^+ . Nas imediações da esfera da resina encontra-se uma camada estagnada de solução, geralmente designada por filme de *Nernst* através da qual os íons Y^+ se difundem. A velocidade de difusão é proporcional à concentração do íão Y^+ na solução independentemente da natureza do permutador (Dardel e Arden, 1989). A espessura do filme (δ) também determina a velocidade de difusão, e é uma função inversa da velocidade de percolação da solução.

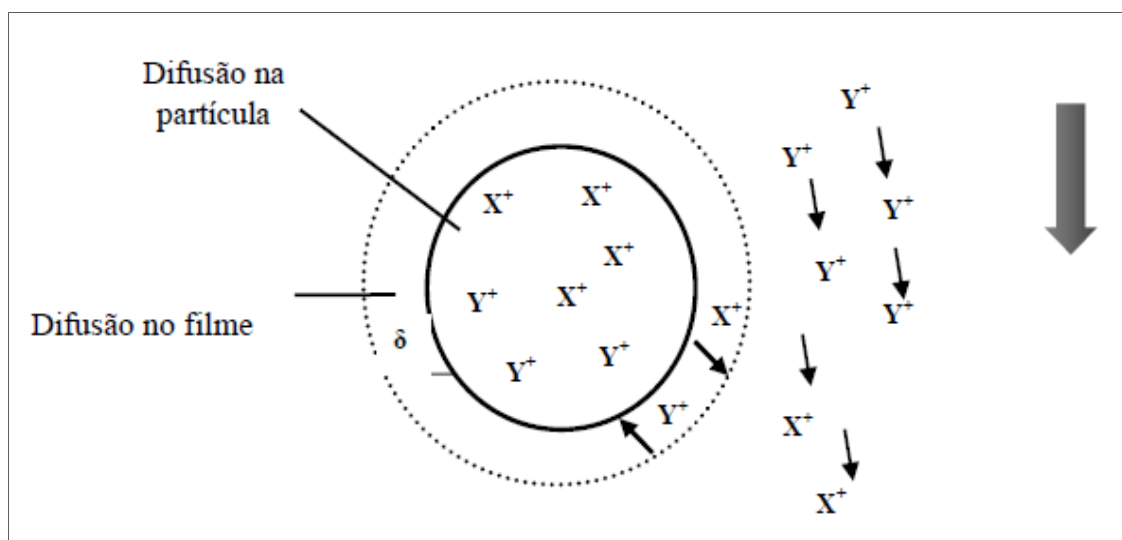


Figura 9: Esquema do princípio de permuta iônica (Mira, 2004)

Do ponto de vista cinético há diversos fatores que influenciam a permuta, tais como:

- Tipo e concentração dos grupos funcionais;
- Granulometria do permutador;
- Grau de polimerização;
- Temperatura da solução;
- Propriedades da solução;
- Afinidades relativas dos íons;
- Teor em água.

A permuta iônica está diretamente relacionada com o tamanho das partículas do permutador, estando mais facilitada quanto menor for seu tamanho. Ao menor diâmetro das esferas, corresponde maior velocidade de difusão.

A mobilidade dos íons também influencia a velocidade de difusão, assim como a ionização dos permutadores na forma regenerada, ou seja, permutadores fortemente ionizados apresentam cinéticas mais rápidas do que permutadores fracamente ionizados (ácidos ou básicos). A velocidade de troca dos permutadores é delimitada pela etapa mais lenta, a da difusão através das partículas (Dardel e Arden, 1989).

Também a taxa de polimerização está relacionada inversamente com a cinética de permuta. Quando esta taxa é demasiado elevada, o permutador é estruturalmente muito denso, apresenta uma redução da velocidade de troca devido à dificuldade da movimentação dos íons no seu interior.

A temperatura é também um fator importante nas cinéticas de troca, sendo limitante para a estabilidade dos grupos ativos dos permutadores aniônicos. Já para os permutadores catiónicos, o aumento da temperatura promove o aumento da cinética de troca.

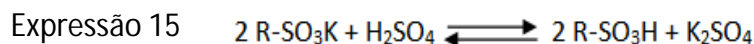
ii. Ciclo de trabalho

O ciclo de trabalho de utilização de permutadores contempla duas reações características de permuta: a saturação e a regeneração (Mira, 2007).

Antes da primeira utilização as resinas devem ser lavadas com a finalidade de lhes ser retirado qualquer detrito resultante do fabrico. De seguida devem ser hidratadas durante algum tempo (de acordo com o fabricante). Após este processo procede-se á ativação dos grupos ativos fazendo circular uma solução condicionadora, a qual lhes fornece os íons de permuta. Esta ativação é usualmente chamada condicionamento dos grupos ativos e a solução utilizada, solução condicionadora.

Posteriormente, durante o ciclo de trabalho e após a saturação das resinas pelos iões retidos, estes terão de ser removidos e substituídos por outros, neste caso é utilizada uma solução regenerante, e a operação em causa designa-se por regeneração.

Pode então considerar-se a permuta uma reação reversível (Expressão 15), em que na fase de regeneração o equilíbrio se desloca para a direita. Assim, o contacto de uma resina catiónica forte com uma solução aquosa ácida (por exemplo H_2SO_4), origina a conversão para a sua forma hidrogénio, como a seguir se representa:



Pode então dizer-se em teoria que uma permuta deste tipo pode regenerar-se e atuar indefinidamente (Dorfner, 1990; *cit. in* Melero, 2009).

iii. Evolução Histórica

Desde os tempos bíblicos que trechos deste livro (Exodus 15:25) sugerem fenómenos de permuta iónica. A referência à utilização de ramos secos de árvores para converter água amarga em água doce durante a travessia do deserto pode ser interpretada como permuta iónica exercida pela celulose oxidada presente na madeira. No entanto, a descoberta do fenómeno de troca iónica é geralmente atribuída aos químicos ingleses Thompson e Way apenas em 1852, quando investigavam as propriedades do solo.

Industrialmente, a utilização permutadores iónicos deu-se no início do século XX com a aplicação de aluminossilicatos naturais, mas que apresentavam uma capacidade de troca muito baixa. Posteriormente constatou-se que os átomos de carbono sulfonados originavam permutadores de catiões, química e mecanicamente estáveis.

Sendo totalmente insolúveis, as resinas sulfónicas de troca catiónica possuem ainda uma estrutura microporosa que lhe confere propriedades de adsorção. Esta característica pode ser muito útil na indústria alimentar, especialmente na eliminação de fenóis condensados (Ribéreau-Gayon *et al.*, 1998).

Em 1938 Adams e Holmes desenvolveram os primeiros permutadores sintéticos, obtidos por condensação de fenol e de formaldeído com poliamida. Estes permutadores tornaram possível a desmineralização industrial da água, substituindo os processos clássicos de destilação (Dardel e Arden, 1989; Abrams e Millar, 1997).

Posteriormente surgiram os permutadores poliestirénicos, catiónicos e aniónicos da **2ª geração**. Utilizados na desionização parcial da água, apresentando um desempenho aceitável, no entanto quando utilizados na filtração de sumos não eram eficientes devidos á sua baixa porosidade.

Seguidamente apareceram as resinas da **3ª geração**, designadas resinas macroporosas (Dardel e Arden, 1989; Abrams e Millar, 1997) e as de **4ª geração**, formadas pelos permutadores poliacrílicos. Devido às suas características apresentam uma boa estabilidade mecânica, assim como boa resistência ao contacto com ácidos (Dardel e Arden, 1989).

iv. Permutadores iónicos

Sendo constituídas por copolímeros de estireno e de divinilbenzeno, as resinas permutadoras de iões são denominadas por resinas poliestirénicas (2ª geração).

A polimerização do estireno (vinilbenzeno) efetua-se sob a ação combinada da temperatura e de um catalisador de ativação (geralmente um peróxido orgânico) produzindo um poliestireno linear, plástico, maleável, transparente e solúvel em certos solventes. Ao misturar uma certa proporção de divinilbenzeno (DVB) ao estireno, o polímero adquire uma forma polimerizada tornando-se totalmente insolúvel (Figura 10).

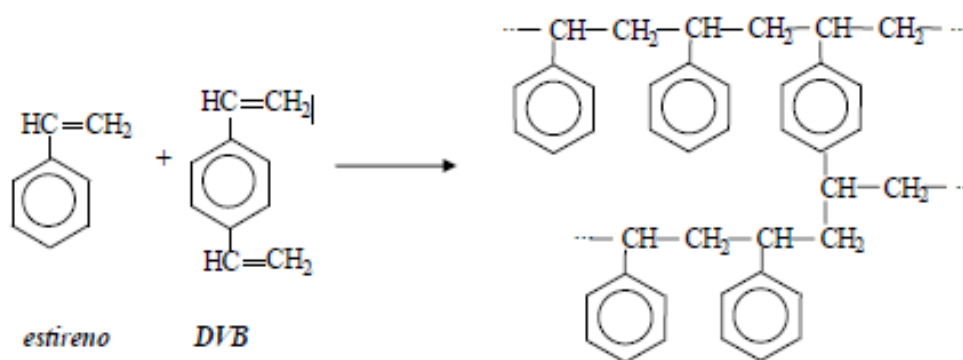


Figura 10: Fórmula de estrutura dos copolímeros, estireno e divinilbenzeno (Mira, 2004)

As resinas de permuta podem ser aniónicas ou catiónicas; as resinas aniónicas distinguem-se devido ao grupo funcional ser uma função do tipo aminada NH_3OH capaz de fixar aniões e de os permutar entre si, já as resinas catiónicas possuem radicais de função ácida do tipo sulfónico (HSO_3) ou carboxílico (HCO_2), capazes de fixar catiões e de os permutar entre si.

a) Permutadores catiónicos

De acordo com o grupo ativo, as resinas de troca catiónica denominam-se fortemente ácidas, se o grupo ativo é o grupo sulfónico ($-\text{SO}_3\text{H}$), ou fracamente ácidas se o grupo ativo o grupo carboxílico ($-\text{HCO}_2$) (Weinand e Dardel, 1994). As mais frequentes

apresentam-se sob a forma de poliestireno polimerizado sulfonado (fortemente ácidas) e são caracterizadas pela sua grande estabilidade (Dardel e Arden, 1989) e por apresentarem melhores resultados do que as do tipo carboxílico. As fracamente ácidas apresentam um menor rendimento ao pH do vinho devido à sua menor dissociação (Ribéreau-Gayon e Peynaud, 1966).

Para ativação do poliestireno das resinas fortemente ácidas, o copolímero quimicamente inerte é sujeito à ação de ácido sulfúrico de concentração elevada, o qual exerce sobre o anel benzénico uma reação de sulfonação, dando origem a ácido sulfónico (Expressão 16). Obtém-se assim o copolímero representado na Figura 11. Após a ativação, a resina é hidratada, o que lhe permite adquirir o seu estado de hidratação habitual.

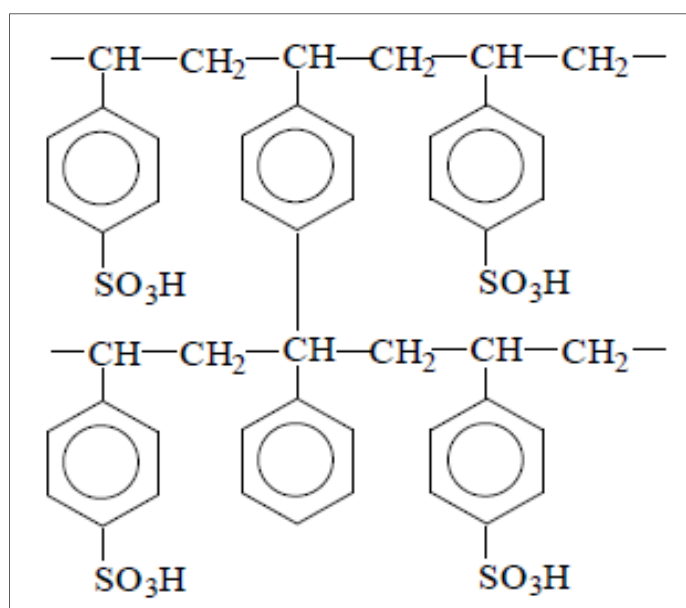
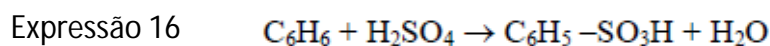


Figura 11: Fórmula de estrutura do poliestireno polimerizado sulfonado (Mira, 2007)

b) Permutadores aniónicos

A estrutura base destas resinas contempla dois grupos, o grupo poliestirénico e o poliacrílico. No entanto, em relação aos grupos ativos existe uma variedade muito grande de permutadores, cuja basicidade é definida pelo número de aminas disponíveis (Mira, 2004).

De acordo com as suas características estes permutadores dividem-se em fracos ou medianamente básicos, e fortemente básicos. Os permutadores fracos ou

medianamente básicos podem ser constituídos por aminas primárias, secundárias e terciárias, podendo o núcleo da molécula ser alifático, aromático ou heterocíclico. Estes permutadores não têm capacidade de fixar os ácidos fracos e estão sujeitos a hidrólise.

Segundo Dardel e Arden (1989) os permutadores fortemente básicos são descritos por possuírem um grupo funcional constituído por uma amina quaternária e podem dividir-se de acordo com os grupos incorporados no radical durante a operação de ativação. Esta operação compreende duas reações: a reação de clorometilação e a de aminação.

A reação de clorometilação associa um grupo clorometilado – CH₂Cl à estrutura de poliestireno polimerizado, em presença de um catalisador. Este grupo reagirá com as aminas (Figura 12):

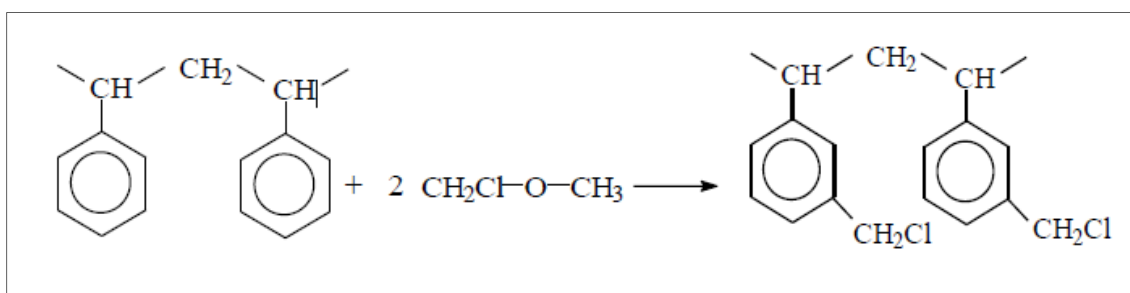


Figura 12: Reação de clorometilação do polímero poliestireno (Mira, 2007)

Os permutadores aniónicos poliacrílicos são formados por copolímeros de ésteres acrílicos e de divinilbenzeno cuja ativação ocorre devido à reação com uma amina terciária originando um permutador fracamente básico. Este, ao reagir com cloreto de metilo ou sulfato de metilo, origina um permutador possuidor de um amónio quaternário fortemente básico (Dardel e Arden, 1989).

v. Permutadores de iões em enologia

Enquadramento técnico-legal

A utilização de técnicas de permuta com recurso a permutadores de iões em enologia surgiu por volta de 1945, sendo desde o início um tema muito discutido, sobretudo em países como Espanha, França e Itália (Melero, 2009). A primeira aplicação em vinhos foi para estabilização tartárica mediante uso resinas de forma sódica (Hernández e Minués, 1997).

Segundo a definição do OIV (1995), enquanto prática enológica a permuta iónica é a troca reversível de iões entre um líquido e um sólido, na qual o primeiro (vinho) não

sofre alterações substanciais. O sólido (permutador) é uma resina sintética insolúvel e permeável, que pode trocar iões com o vinho com o qual está em contacto. Estas resinas podem ser divididas em resinas permutadoras de catiões ou de aniões, de acordo com os iões permutados.

Em 2009 foram homologados os permutadores de catiões (Reg. (CE) nº 606) capazes de promover a estabilidade tartárica removendo K^+ e Ca^{2+} , acidificar o vinho por adição de H^+ e, possivelmente prevenir casse férrica por redução do teor de Fe^{3+} .

Em enologia, a primordial e particular utilização das resinas descrita no Codex Enológico Internacional (OIV), na resolução Oeno 443/2012 reporta à sua utilização para acidificação do vinho através de tratamento com permuta de catiões. Ocorre desta forma a extração física parcial dos catiões do vinho para aumentar a acidez total e a acidez real (diminuição do pH) por meio do permutador de catiões. Esta operação esta intrinsecamente ligada à estabilidade tartárica do vinho.

No entanto, segundo Ribéreau-Gayon *et al.* (1998), os permutadores aniónicos podem ainda ser utilizados para **diminuição da acidez volátil** (técnica discutida no OIV (2002)). O tratamento contempla o fracionamento temporário do vinho por osmose inversa em duas fases: o permeado, incolor composto por água, álcool, ácido acético e vestígios de substâncias de baixo peso molecular, e o concentrado, fração que contem os constituintes da cor e do aroma do vinho. O permeado circula através de um permutador aniónico onde o ácido acético fica retido. Na fase final de tratamento, o permeado depurado é adicionado ao concentrado, para a recomposição do vinho.

Na opinião daqueles autores é uma técnica que apresenta pouca viabilidade de homologação, uma vez que pretendendo-se com esta prática a diminuição de constituintes do vinho sujeitos a limite legal, mas que estejam dentro desse limite (acidez volátil), incorre-se o risco de permitir que vinhos com este parâmetro em ilegalidade sofram alterações de modo a que os valores se enquadrem dentro da legalidade. De referir ainda que o vinho é sujeito a intensas alterações químicas durante o tratamento.

No que respeita ao tratamento de um vinho contaminado com **metais pesados**, o papel das resinas de permuta catiónica de carácter forte e regeneradas em ciclo ácido é semelhante ao prestado para a estabilização tartárica. Estando presentes sob a forma de complexos, a capacidade de fixação depende da estabilidade (constante de dissociação) do novo complexo formado pelo metal pesado, e do permutador.

A existência deste tipo de metais nos vinhos está relacionada com diversos fatores poluentes resultantes da industrialização, podendo a contaminação ocorrer durante o desenvolvimento da vinha ou nas várias etapas da produção do vinho. Durante a vinificação a contaminação por metais pesados está associada essencialmente ao facto de durante o processamento o vinho contactar com materiais diversos, podendo este

contacto ocorrer durante períodos alargados de tempo. Tubagens, equipamentos, depósitos de armazenagem, madeiras, alumínio, entre outros, podem ser fonte de contaminação por cobre, cádmio, zinco ou crómio (Fiket *et al.*, 2011).

A **estabilização tartárica** de vinhos mediante resinas de permuta iónica tem com princípio o intercâmbio reversível de catiões entre um líquido, o vinho; e um sólido, as resinas sintéticas insolúveis e permeáveis (resinas permutadoras de catiões, Oeno 43/2000). Este facto permite diminuir principalmente os sais de K^+ e Ca^{2+} , mas também outros como Na^+ e Mg^{2+} , deixando o vinho mais estável do ponto de vista das precipitações tartáricas (Ripa *et al.*, 2013). Por haver diminuição do estado de sobressaturação do hidrogenotartarato de potássio e do tartarato neutro de cálcio, permitindo a sua solubilidade, evita-se a sua posterior cristalização e precipitação.

A diminuição destes catiões por permuta com hidrogeniões contribui para a diminuição do pH dos vinhos tratados (Ripa *et al.*, 2013). Este processo pode ser violento, ainda que temporariamente, pois envolve grandes variações no pH, embora na prática, a diminuição acentuada do pH esteja limitada a apenas uma fração do vinho onde é aplicado o tratamento, sendo este posteriormente loteado com vinho não sujeito a tratamento.

Mourgues (1993) sugere que a proporção do volume total de vinho tratado (cerca de 20%) deva ser determinada pelo cálculo do grau de instabilidade tartárica. A redução percentual na condutividade corresponde à percentagem de vinho a ser tratada, e em que a maior parte do potássio irá ser removido (Ribéreau-Gayon *et al.*, 1998).

As resinas permutadoras de catiões modificam as características físico-químicas do vinho por simples contacto. Tal facto consegue-se fazendo passar o vinho através de uma coluna contendo partículas da resina ($\varnothing = 0,3$ a $1,2$ mm), ou por adição das mesmas diretamente dentro do depósito do vinho sendo posteriormente recuperadas (Ripa *et al.*, 2013).

Para poderem ser utilizados em enologia, os permutadores devem satisfazer vários critérios tais como (Oeno 43/2000): insolubilidade total no vinho, não conferir gostos estranhos, boa resistência mecânica, longevidade, isto é, a possibilidade de efetuar vários ciclos de regeneração.

As resinas permutadoras de catiões sulfónicas apresentam uma insolubilidade total, o que não se verifica com as resinas aniónicas. Tem sido referido que as resinas permutadoras de aniões podem ter um efeito de estabilização microbiológica, atribuído às potentes propriedades antissépticas dos vestígios de sais de amónio quaternário, o que suscita a não permissão de utilização de permutadores de aniões para o tratamento do vinho pelo OIV (Ribéreau-Gayon *et al.*, 2006). Segundo estes autores a utilização dos permutadores de aniões deve ser enquadrada apenas na situação de dupla permuta iónica (catião-anião).

O *Codex Enológico Internacional* (OIV, 2014) dispõe, de uma lista (Oeno 43/2000, anexo 1) das substâncias utilizáveis para o fabrico de resinas permutadoras de iões para géneros alimentares e, no anexo 2 uma lista das substâncias provisoriamente utilizáveis no fabrico de resinas permutadoras de iões.

A utilização de resinas permutadoras de iões prática enológica foi aceite desde o ano de 2009 pela regulamentação comunitária, Regulamento (CE) nº 606/2009 da Comissão, de 10 de Julho, apêndice 12 alterado pelo Regulamento (UE) nº 315/2012 de 12 de Abril, apêndice 6, nº 4, e Regulamento (UE) nº 144/2013 de 18 de Fevereiro, anexo I.

O regulamento (CE) nº 606/2009 da Comissão, de 10 de Julho apresenta no seu apêndice 12 o **objetivo** e as **prescrições** relativas ao tratamento de permuta catiónica para a estabilização tartárica do vinho, que se passam a transcrever:

- O **objetivo** deste tratamento é a estabilização tartárica do vinho no que respeita ao hidrogenotartarato de potássio e ao tartarato neutro de cálcio (e outros sais de cálcio).
- **Prescrições:**
 1. O tratamento limita-se à eliminação dos catiões em excesso;
 - a. O vinho é previamente sujeito a uma refrigeração (alterado pelo Regulamento de Execução (EU) nº 315/2012 de 12 de Abril, apêndice 6, nº 4);
 - b. Só é tratada por permuta catiónica a fração mínima de vinho necessária para a estabilização.
 2. O tratamento é efetuado em resinas de permuta catiónica regeneradas por ciclo ácido;
 3. O conjunto das operações efetua-se sob a responsabilidade de um enólogo ou de um técnico qualificado. O tratamento é inscrito no registo a que se refere o nº 2 do artigo 112 do Regulamento (CE) nº 479/2008;
 4. As resinas catiónicas são conformes às prescrições do Regulamento (CE) nº 1935/2004 do Parlamento Europeu e do Conselho e as disposições comunitárias e nacionais de execução do mesmo e respeitam as prescrições analíticas estabelecidas no apêndice 4 do referido regulamento. A utilização das resinas não altera substancialmente a composição físico-química nem as características organoléticas do vinho e respeita os limites fixados no ponto 3 da monografia **Resinas Permutadoras de Catiões** do **Codex Enológico Internacional** publicado pelo OIV.

O **Codex Enológico Internacional** estabelece na sua Monografia **Resinas Permutadoras de Catiões** (Oeno 43/2000, ponto 3), as limitações de utilização das resinas permutadoras de catiões, assim,

1. O tratamento não deve alterar as características do vinho;
2. O tratamento não deve diminuir a intensidade da cor do vinho;
3. O tratamento não deve diminuir a concentração de catiões metálicos no vinho abaixo de 300 mg/L;
4. O tratamento não deve fazer baixar o pH do vinho a menos de 3,0. A diminuição do pH não deve exceder 0,3 unidades de pH;
5. A resina não deve transmitir ao vinho, matérias ou outras características (resultantes do tratamento da própria resina) que naturalmente não existam no mesmo. Podem ser utilizados agentes para acondicionar as resinas e/ou regenerantes compostos por água e ácidos orgânicos, bases ou sais, sob condição de que a resina acondicionada ou regenerada seja enxaguada com água até à eliminação completa desses agentes, antes da introdução do vinho.

Uma vez que devido às características do tratamento de estabilização tartárica de vinho por utilização de resinas de permuta catiónica, mesmo não sendo este o objetivo primordial do tratamento, ocorre conseqüentemente uma acidificação do mesmo, é de referir que no que respeita à acidificação de vinhos através desta técnica, o **Codex Enológico Internacional** estabelece na sua Monografia **Acidificação por Tratamento por Permutadores de Catiões – Vinho** (Oeno 443-2012, parte II, capítulo 3) as prescrições relativas a esta prática, sendo que:

1. O tratamento efetuar-se-á utilizando resinas permutadoras de catiões regeneradas em ciclo ácido;
2. O tratamento deve limitar-se à eliminação dos catiões em excesso;
3. Para evitar que se produzam frações de vinho, o tratamento deve realizar-se de forma contínua, com a incorporação em linha de vinho tratado ao vinho original;
4. Como alternativa, poderá introduzir-se diretamente no vinho a quantidade necessária de resina para o tratamento, separando-a posteriormente mediante um método físico adequado;
5. A acidificação só deve realizar-se garantindo a condição que o valor de acidez inicial não aumente mais de 54 meq/L. Quando se acidificam mostos e vinhos, o aumento líquido acumulado não deve exceder os 54 meq/L;
6. Todas as operações devem ser realizadas sob responsabilidade de um enólogo ou técnico especializado;
7. As resinas devem cumprir as prescrições do Codex Enológico Internacional.

Citam-se ainda em contexto legal, outros normativos complementares aos anteriormente referidos:

- Regulamento (CE) nº 1935/2004 do Parlamento europeu e do Conselho, relativo à conformidade das resinas catiónicas;
- Resolução Oeno 447-2011 e posteriormente o Regulamento de Execução (UE) nº 315/2012 de 12 de Abril, apêndice 6, nº 4, que estabelece que o vinho “pode ser previamente tratado por frio” (deixando de ser uma obrigatoriedade);
- Regulamento de Execução (EU) Nº 144/2013 da Comissão de 19 de Fevereiro de 2013, que altera o Reg (CE) nº 606/2009, autorizando a acidificação por tratamentos mediante permuta de catiões;
- Regulamento (CE) nº 1234/2007, artigo 185º - C, nº 2, relativo aos registos do tratamento.

5.2. Estabilização química

A estabilização tartárica através da adição de inibidores baseia-se nas propriedades dos colóides protetores que atuam aumentando a estabilidade dos sais no vinho, isto é, deslocando o equilíbrio termodinâmico no sentido que favorece a sua dissociação, ou impedindo a cristalização e precipitação dos cristais por adsorção à superfície dos núcleos (Mira, 2004).

Os aditivos utilizados como modo de tratamento de ação química, para inibição da cristalização, são:

- Ácido metatartárico;
- Manoproteínas;
- Carboximetilcelulose.

5.2.1. Ácido metatartárico

O ácido metatartárico foi utilizado na Europa pela primeira vez em 1955 e é atualmente o produto mais utilizado na estabilização química. É um inibidor da nucleação, o que significa que impede o crescimento dos núcleos de hidrogenotartarato de potássio cobrindo-os à medida que precipitam no vinho, evitando desta maneira o crescimento dos mesmos, assim como a formação de cristais visíveis.

É um poliéster que resulta da esterificação do ácido tartárico a temperatura elevada (150 a 160 °C) e baixa pressão entre a função ácida de uma molécula de ácido tartárico

e a função álcool secundária de outra, com perda da acidez e libertação de água (Colagrande, 2002; Ribéreau-Gayon *et al.*, 2006).

É uma substância esponjosa, incolor ou bege claro, vítrea, amorfa e fortemente higroscópica. Devido a esta última característica deve ser armazenada em local seco, afim de não comprometer a sua estabilidade. Não é um produto puro, pode conter ácido oxaloacético, mas a sua principal impureza é o ácido pirúvico que representa de 1 a 6 % do peso do ácido metatartárico (dependendo das condições de produção). Pode obter-se um produto mais puro, se o aquecimento for feito a vácuo e a uma temperatura ligeiramente inferior (Rankine, 1989).

Tende a hidrolisar-se ao longo do tempo e a reconverter-se em ácido tartárico (Gerbaud *et al.*, (2010), o que origina a perda do seu efeito inibidor e o aumento da acidez. Este fenómeno está diretamente relacionado com a temperatura, sendo acelerado a temperaturas mais elevadas (Ribéreau-Gayon, *et al.*, 2006; Postel, 1983).

A sua eficácia como inibidor depende do grau de esterificação que corresponde à percentagem de funções carboxílicas esterificadas; segundo Ribéreau-Gayon *et al.*, (1998) a percentagem mínima legalmente imposta é de 40%. A sua ação preventiva não é permanente; uma vez em solução, rehidrata-se lentamente perdendo a sua capacidade de inibir a formação de cristais. Esta rehidratação é acelerada quando o vinho é armazenado a uma temperatura elevada, variando a sua eficácia de um a vários meses, em função da temperatura (Ribéreau-Gayon, *et al.*, 2006).

As moléculas de ácido metatartárico atuam bloqueando o crescimento dos núcleos sub-microscópicos onde se dá a formação dos cristais de tartarato, impedindo o seu crescimento e a sua precipitação. No vinho, este processo deve-se à sua adsorção na superfície desses núcleos (Ribéreau-Gayon *et al.*, 1998; Goertges e Stock, 2000; Colagrande, 2002).

Para que o tratamento seja eficaz, a dose aplicada deve ser a correta, pois se for demasiado baixa, a inibição será apenas parcial, sendo observadas irregularidades e assimetrias nas faces dos cristais (Ribéreau-Gayon *et al.*, 1998; Colagrande, 2002). Pode ser utilizado até uma dose máxima de 10 g/hL para evitar a precipitação do hidrogenotartarato de potássio e do tartarato neutro de cálcio (Ribéreau-Gayon *et al.*, 2006).

Após algum tempo (+/- 20 dias a 18-20 °C) da hidrólise ocorre uma diminuição considerável no seu grau de esterificação, o que se verifica também depois da aplicação no vinho, comprometendo a eficácia do tratamento.

Ribéreau-Gayon *et al.*, (2006) demonstraram que a estabilidade tartárica por adição de ácido metatartárico pode ser considerada eficaz para variados períodos de tempo, dependendo da temperatura, por exemplo, vários anos a 0 °C até poucas horas se a temperatura atingir os 35 a 40 °C.

O facto das soluções de ácido metatartárico serem instáveis, tem um impacto importante sobre a sua utilização em estabilização. Elas deterioram-se muito rapidamente por serem sensíveis à temperatura. Consequentemente é necessário assegurar que estas soluções para o tratamento de vinho são preparadas imediatamente antes da sua utilização.

O ácido metatartárico inibe a cristalização do TCa, mas o efeito estabilizante depende da quantidade e também da temperatura de armazenagem do vinho, não sendo tão eficiente como para o THK (Postel, 1983). Maujean *et al.*, (1985) consideraram que o ácido metatartárico aumenta o efeito dos colóides protetores, sobretudo em termos de solubilização do THK e não da inibição da cristalização.

Este aditivo pode ser adicionado após uma colagem, pois não há risco de eliminação parcial devido a floculação. No entanto, é particularmente afetado pela bentonite e pelos tratamentos com ferrocianeto potássio.

Ocasionalmente pode ser observada uma ligeira opalescência após tratamento de um vinho com a utilização de produtos com um grau de esterificação mais elevado, logo mais eficientes. Portanto, é recomendável que o ácido metatartárico seja adicionado antes da operação de filtração final (Ribéreau- Gayon, 1998).

5.2.2. Manoproteínas de leveduras

As manoproteínas são glicoproteínas que podem existir naturalmente no vinho provenientes das paredes celulares das leveduras, e libertadas durante a fermentação alcoólica e/ou estágio sobre borras, como resultados da sua autólise (Quirós *et al.*, 2010).

Podem ainda ser adicionadas diretamente ao vinho sob a forma de preparados comerciais (Bouissou *et al.*, 2007). Estes compostos, extraídos das paredes de leveduras detêm um poder inibidor sobre a cristalização dos sais do ácido tartárico (Moine-Ledoux e Dubourdieu, 2002a), uma vez que condicionam o crescimento dos cristais por se ligarem aos pontos de nucleação, impedindo a expansão da estrutura dos mesmos (Gerbaud *et al.*, 1997).

Podem ser extraídas quimicamente a quente, ou por via enzimática com a utilização de enzimas β -glucanases para hidrolisar as glucanas e assim libertar as manoproteínas (Moine-Ledoux e Dubourdieu, 2002a).

As manoproteínas obtidas a partir da digestão das paredes celulares de leveduras com uma preparação de β -(1-3)- e β -(1-6)-glucanases (Ribéreau-Gayon *et al.*, 2006) dão origem a manoproteínas de alto índice de estabilidade tartárica, em oposição com as

manoproteínas extraídas por ação do calor (Nunes, 2011). Numa dose de 25 g/hL permitem inibir a cristalização de tartaratos em vinhos brancos, tintos e rosados.

A mesma dose de manoproteínas extraídas pelo calor não apresenta o mesmo efeito (Ribéreau-Gayon *et al*, 2006). As primeiras (obtidas por digestão) são mais ricas em proteínas e a fração de polissacáridos é constituída apenas por manose, enquanto as manoproteínas extraídas pelo calor possuem também glucose (Moine-Ledoux e Dubourdieu, 2002a, b). Têm estruturas diferentes, dependendo de seu peso molecular, grau e tipo de glicosilação. De acordo com o seu modo de extração, assim é o seu modo de atuação, para estabilidade tartárica, ou como proteína (Codex Enológico Internacional, 2011).

A utilização de um preparado industrial purificado (*MannostabTM*), obtido a partir de manoproteínas extraídas enzimaticamente das paredes de leveduras, mostrou resultados totalmente satisfatórios na prevenção das precipitações tartáricas em vinhos brancos, tintos e rosés (Moine-Ledoux e Dubourdieu (2002a,b)). Foi obtido um efeito similar ou superior à estabilização pelo frio ou à adição de ácido metatartárico. De acordo com Moine-Ledoux e Dubourdieu (2002), o efeito estabilizador das manoproteínas de leveduras revela-se mais eficiente e duradouro que o efeito do ácido metatartárico, em parte também devido às manoproteínas serem mais estáveis.

As doses de utilização variam geralmente entre 15 e 25 g/hL, estando a dose a utilizar de acordo com o resultado ensaiado em laboratório. Em determinados vinhos, a aplicação de quantidades superiores à dose recomendada reduz aparentemente o efeito estabilizante (Ribéreau-Gayon *et al*, 2006).

A utilização de compostos biológicos e estáveis que existem naturalmente no vinho, apresenta-se vantajosa e de grande interesse comparativamente aos outros tratamentos com colóides protetores, pois dispensa a utilização de substâncias exógenas. As manoproteínas apresentam portanto, efeito positivo para a qualidade do vinho, atuando elas também como colóides protetores, com impedimento da agregação de moléculas, e contribuindo para a sua suspensão no meio evitando a precipitação (López-Cordón, 2010).

Um comprovante do exposto é a habitual prática de vinificação e estágio de vinhos brancos em barrica. O facto de existirem borras de fermentação confere-lhes grande riqueza em manoproteínas libertadas pelas leveduras depositadas sobre as referidas borras. De um modo geral estes vinhos apresentam elevada estabilidade tartárica, o que pode ser indicativo que estas macromoléculas contribuem para esta estabilização.

A utilização de manoproteínas está limitada aos vinhos brancos, uma vez que a sua aplicação em vinhos tintos pode dar origem a reações com taninos e consequentes precipitações.

5.2.3. Carboximetilcelulose

A celulose é um dos aditivos alimentares com função espessante, estabilizadora e emulsionante. É proveniente de fibras vegetais e modificada quimicamente para poder solubilizar. Comercialmente existem vários tipos de celuloses de acordo com o grau e características de solubilidade em água. Por exemplo, as metilceluloses são solúveis a frio e insolúveis a quente (Enartis, 2010).

De acordo com o Codex Enológico Internacional (2011), a carboximetilcelulose (CMC) é um pó granular ou fibroso, branco, ligeiramente amarelado ou acinzentado. Tem baixa higroscopicidade, é inodora e insípida. Pode ser apresentada também como uma solução a ser diluída antes da sua utilização no vinho. As soluções devem conter pelo menos 3,5% de CMC.

Tal como o ácido metatartárico e as manoproteínas, a CMC é um polímero. Devido a este facto a sua estrutura confere-lhes características de colóide protetor.

Sendo obtido a partir da reação de esterificação da glucopirranose, este polissacarídeo apresenta maior estabilidade que o ácido metatartárico (Ribéreau-Gayon *et al.*, 2006). É um polielectrólito de pK próximo de 4, constituído por celulose esterificada em C6 e em C2 com grupos carboximetilo, e cuja eficácia é função do grau de substituição e de polimerização (Lubbers *et al.*, 1993; Escudier *et al.*, 1998).

A CMC apresenta ao pH do vinho, cargas negativas que atuam sobre os grupos carboxilos permitindo a adsorção sobre os cristais de THK, inibindo o seu crescimento. O mesmo acontece aos iões K^+ e Ca^{2+} , provocando a diminuição dos iões livres, que participam na cristalização (Rodriguez-Clemente e Correa-Gospore (1988); Flanzky *et al.*, 2002).

Contrariamente ao ácido metatartárico, a inibição da cristalização persiste independentemente da temperatura e teoricamente o seu efeito parece ilimitado no que respeita aos depósitos de tartaratos. Tendo um efeito duradouro, não se altera com o tempo e não apresenta toxicidade, podendo ser consumida sem perigo em doses até 20 g/dia.

A CMC (Figura 13) é caracterizada pelo grau de esterificação das suas funções álcool conhecido como grau de substituição (GS), e pelo seu grau de polimerização (GP), isto é, o número médio de unidades de glucopirranose por polímero molecular (Ribéreau-Gayon, 1998).

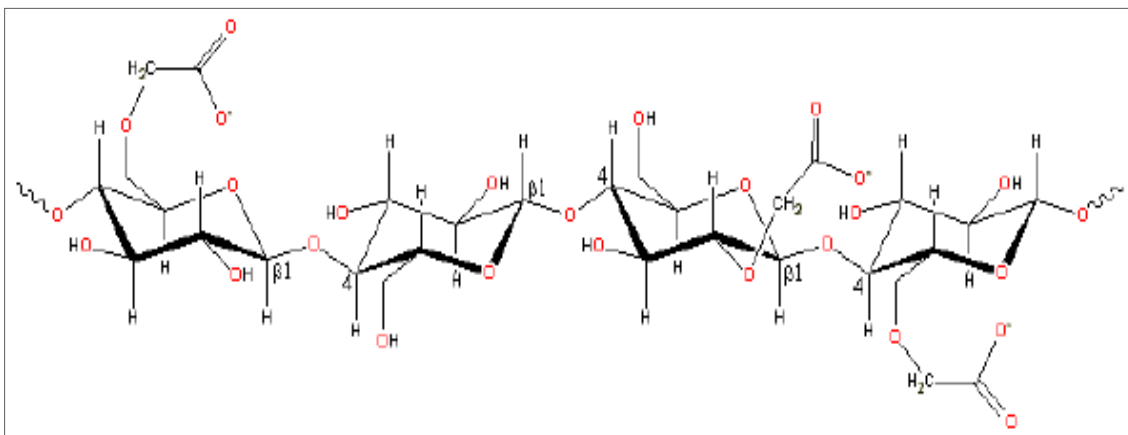


Figura 13: Fórmula de esterificação das celulosas ($R- [OH]^3$) por cloroacetato de sódio em meio alcalino (Ribéreau- Gayon (1998))

A eficácia da CMC com um determinado grau de polimerização como colóide protetor torna-se tanto maior, quanto maior for o seu grau de substituição, tendo em conta que é também maior o número de locais para se “depositarem” cátions (Lubbers *et al.*, 1993). A viscosidade da CMC determina o seu grau de polimerização e aumenta com o peso molecular variando entre 17.000 a 1.500.000 *Dalton*, dependendo do tipo. A pureza mínima da CMC permitida para utilização na indústria alimentar é de 99,5 % e um teor de sódio entre 7 e 8,9 %. A viscosidade final da bebida onde é aplicada não pode ser alterada pela sua utilização.

As CMC são eficazes na prevenção da precipitação tartárica. Retardam o crescimento dos cristais de THK, alterando a sua morfologia. Duas das sete faces de cristal são perdidas na presença deste composto, alterando as suas dimensões e, consequentemente, o seu achatamento (Greef *et al.*, 2012). A sua eficácia deve-se à propriedade de reduzir significativamente a taxa de crescimento dos cristais. Uma dose de 0,2 g/hL reduz em sete vezes o crescimento do cristal (Gerbaud, 1996). No entanto, esta eficácia varia em função da natureza dos vinhos, particularmente da presença de colóides protetores (Ribéreau-Gayon *et al.*, 1998).

Em vinhos sobressaturados em THK têm sido obtidos resultados satisfatórios com doses na ordem das 4 g/hL, (muito inferiores às utilizadas noutros domínios alimentares), no entanto 2 g/hL revelam-se insuficientes para a obtenção da estabilidade tartárica (Crachereau *et al.*, 2001), além disso a CMC apresenta uma boa resistência às temperaturas elevadas e ao pH ácido, mantendo o seu efeito estabilizador mesmo após um aquecimento prolongado a 55-60 °C.

Segundo Maujean (1997), a utilização de CMC em vinhos a “espumantizar” dá origem a uma maior estabilidade e maior persistência da bolha, ocorrendo um ligeiro aumento do seu tamanho se o composto utilizado tiver um grau de polimerização mais elevado, não havendo interferência na inibição da cristalização.

Já a sua adição aos vinhos tintos interage, pelo menos parcialmente com os compostos fenólicos, originando agregação intermolecular e turvação. Estes agregados entre polifenóis e CMC reduzem o seu efeito inibidor e a sua eficácia, o que leva a concluir que a sua utilização para a prevenção de precipitações tartáricas em vinhos tintos não é satisfatória, mais pelo facto de haver um aumento da turbidez e precipitação de matéria corante, do que pela não garantia da estabilidade tartárica (Moutounet, *et al.*, 2010).

Capítulo II

1. OBJECTIVOS DO ESTUDO

Este estudo teve como principal objetivo a avaliação da estabilidade tartárica em vinhos tintos e brancos sujeitos a três técnicas diferentes de estabilização tartárica, nomeadamente, tratamento por frio, adição de ácido metatartárico e tratamento por resinas de troca catiónica. Pretendeu-se também perceber a sua influência nalguns parâmetros físico-químicos dos mesmos.

Paralelamente pretendeu-se, tendo em conta a legislação aplicável que refere a aplicação de resinas a apenas uma fração do vinho a tratar (Regulamento 606/2009), determinar através de simulações e testes laboratoriais, a fração mínima de vinho a tratar por permuta iónica, de modo a obter em cada ensaio um lote final de vinho tartaricamente estável.

Para tal foram utilizados quatro vinhos tintos diferentes e dois vinhos brancos também diferentes, todos resultantes da vinificação de uvas da campanha de 2012. Os ensaios de estabilização tartárica foram realizados em duplicado no final dessa mesma campanha e após o término da fermentação alcoólica. No caso dos vinhos tintos os ensaios realizaram-se após a conclusão da fermentação maloláctica.

Antes da realização dos ensaios, os vinhos tintos foram trasfegados e sujeitos a um tratamento de clarificação por centrifugação com vista a eliminar as partículas mais grosseiras, enquanto os vinhos brancos foram sujeitos a trasfegas para retirada das borras grossas e borras finas.

De referir ainda que os ensaios dos vinhos tratados por permuta catiónica deram origem a lotes resultantes da mistura de vinho tratado com vinho não tratado e foram realizados à escala industrial. Os restantes ensaios foram preparados em laboratório, tendo o tratamento de frio sido concretizado em câmara frigorífica industrial.

Como é compreensível, a transposição dos resultados das simulações laboratoriais para elaboração dos lotes dos ensaios tratados por permuta iónica, para a realidade de trabalho à escala industrial, pode sempre originar desvios aos objetivos iniciais traçados, pois como é óbvio a “realidade aplicada em adega” e a exigência e rigor técnicos praticados em laboratório não são comparáveis, factos que serão discutidos na apresentação dos resultados.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Vinhos

Os vinhos utilizados foram originários da região Alentejo, sub-região DO Reguengos. As uvas vinificadas da campanha de 2012, pertenciam à categoria “apto a DOC Alentejo Reguengos”. Todos os vinhos foram produzidos na Carmim – Cooperativa Agrícola de Reguengos de Monsaraz, CRL.

2.1.1. Vinhos tintos e brancos

Os quatro vinhos tintos utilizados nos ensaios, adiante designados por V1, V2, V3 e V4, tiveram origem na vinificação de uvas da casta Aragonez, e como já referido são todos diferentes. De cada vinificação individual, e clarificação por centrifugação, foram cheios depósitos de aproximadamente 40000 L e os ensaios decorreram depois de concluída a fermentação maloláctica.

Os dois ensaios com os vinhos brancos, referenciados neste documento por V5 e V6, resultaram da vinificação da mistura das castas Rabo de Ovelha e Síria, foram efetuados depois de concluída a fermentação alcoólica e posteriores trasfegas para eliminação das “borras grossas” e “borras finas”.

De todos os vinhos originais armazenados nos depósitos de aproximadamente 40000 L, foi retirada a quantidade necessária para encher 3 depósitos de inox de 250 L de capacidade, para realização das diferentes modalidades de ensaio: vinho testemunha, estabilização pelo frio e estabilização por aplicação de ácido metatartárico. A quantidade restante de cada vinho foi sujeita ao tratamento de permuta catiónica (aproximadamente 39000 L).

Para termos conhecimento sobre as características dos produtos recém-vinificados (vinhos base), foi efetuada a análise sumária preliminar após a trasfega e/ou clarificação, antes de qualquer operação de tratamento. Foram avaliados os seguintes parâmetros:

- Massa volúmica;
- Teor alcoólico adquirido;
- Acidez volátil;
- Acidez total;
- pH;
- Ácido málico;
- Açúcares redutores;
- Dióxido de enxofre livre;
- Dióxido de enxofre total.

Dado que, como já foi referido, legalmente apenas é permitido o tratamento por resinas de uma fração de um lote de vinho. Para determinar essa fração foram efetuados lotes e testes laboratoriais prévios com base em simulações em que foram misturadas diversas percentagens de vinho tratado para determinar a quantidade deste a integrar na fração de vinho não tratado, de modo a obter um lote tartaricamente estável.

As diferentes percentagens de vinho tratado por permuta catiónica determinadas laboratorialmente apresentam-se na Tabela 2:

Tabela 2: Percentagem de vinho tratado utilizada no lote final

Identificação do ensaio	% de vinho tratado por permuta iónica utilizada no lote final
V1	15%
V2	12,5%
V3	15%
V4	15%
V5	10%
V6	15%

Legenda: **V1** – Vinho 1; **V2** – Vinho 2; **V3** – Vinho 3; **V4** – Vinho 4; **V5** – Vinho 5; **V6** – Vinho 6.

Após o tratamento industrial por permuta catiónica da quantidade necessária de todos os diferentes vinhos originais, e as operações de loteamento com a respetiva fração não tratada, garantiu-se a homogeneização dos lotes e encheram-se depósitos de inox de 250 L de capacidade idênticos aos já existentes para os outros tratamentos, assegurando-se desta forma as mesmas condições de armazenamento para todos os casos de cada em ensaio.

De todos os vinhos, testemunhas e diversos tratamentos foram efetuadas as seguintes determinações analíticas:

- Acidez total;
- pH;
- Ácido tartárico;
- Cálcio;
- Potássio;
- Intensidade da cor;
- Tonalidade;
- Polifenóis totais;
- Flavonoides totais;
- Flavonoides não antociânicos;
- Antocianas totais;
- Estabilidade tartárica.

2.2. Identificação das amostras

Para maior facilidade, na realização de todas as determinações, procedeu-se à codificação das amostras. Na tabela abaixo pode observar-se a descrição dos códigos utilizados para os 6 ensaios realizados, respetivas variantes e tratamentos. De referir que relativamente a cada ensaio, e entenda-se por ensaio um vinho diferente, acresce à nomenclatura, um algarismo de 1 a 6, sendo que, de 1 a 4 correspondem aos 4 ensaios de vinhos tintos e, 5 e 6, aos 2 ensaios de vinhos brancos.

Tabela 3: Identificação/descrição das amostras dos ensaios

Identificação (Código)	Descrição
V	Vinho (Acrescendo um algarismo (de 1 a 6) e/ ou caracter (ex. V1 = Vinho 1))
T	Testemunha (ex. VT – Vinho testemunha)
AM	Tratamento com ácido metatartárico (VAM)
R	Tratamento por resinas (VR)
TF	Tratamento pelo frio
AT	Testemunha adicionada de ácido tartárico e sem qualquer tratamento de estabilização
ATF	Testemunha adicionada de ácido tartárico, e tratada por frio

2.3. Delineamento experimental

O delineamento experimental dos ensaios encontra-se sucintamente esquematizado na Figura 14:

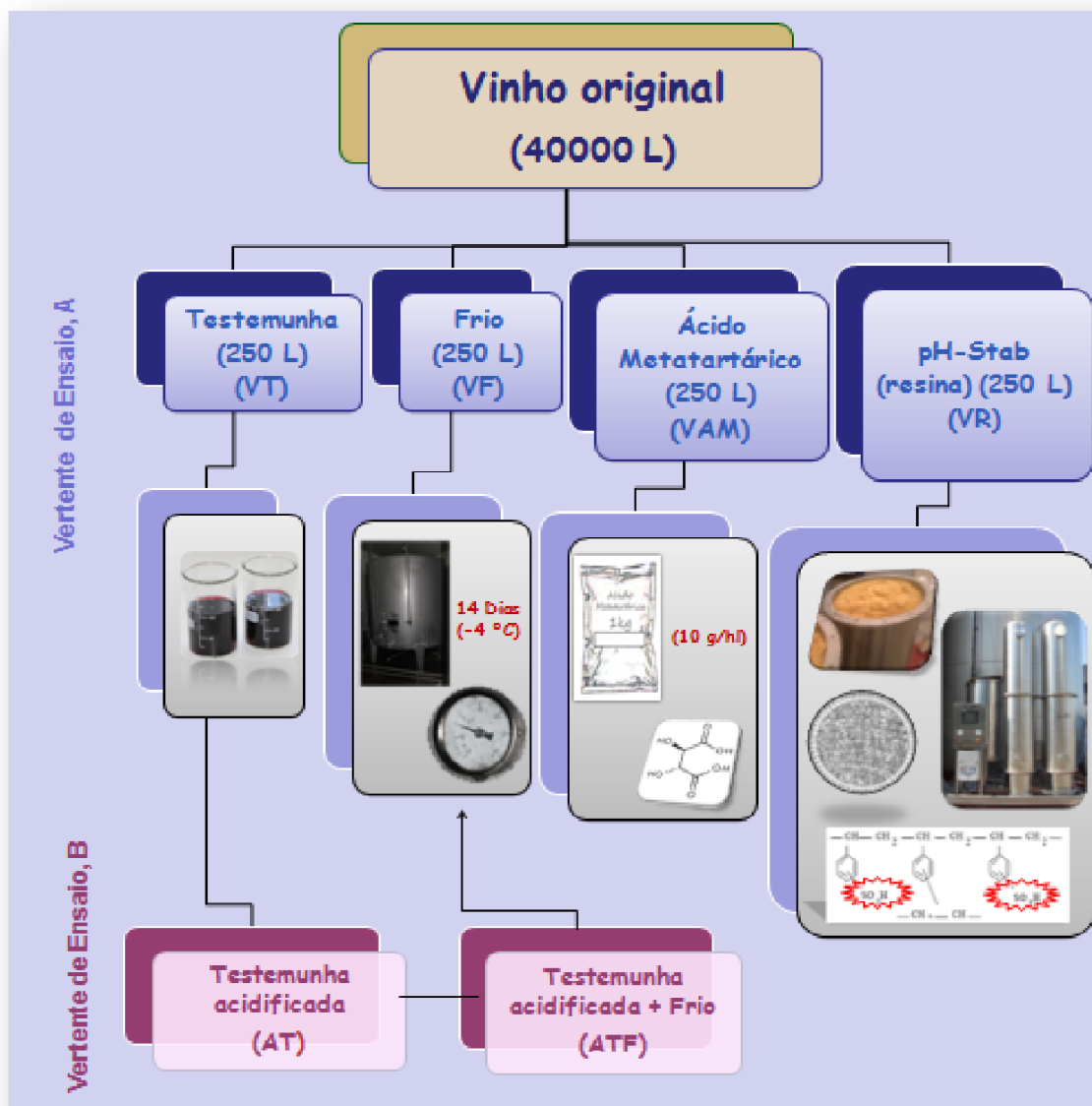


Figura 14: Delineamento experimental

Legenda: VT (vinho testemunha); VF (vinho sujeito a tratamento por frio); VAM (vinho sujeito a tratamento com ácido metatartárico); VR (vinho tratado por resinas de troca catiónica, loteado com vinho testemunha); AT (vinho testemunha adicionado de ácido tartárico); ATF (vinho testemunha adicionado de ácido tartárico e sujeito ao tratamento por frio).

Todas as determinações analíticas foram efetuadas em duplicado, sendo que os resultados apresentados correspondem à média aritmética dos duplicados, e respetivo desvio padrão.

Tendo sido garantidas condições idênticas de ensaio/tratamento para os quatro vinhos tintos e os dois vinhos brancos originais (depósitos iniciais), cada ensaio (tipo de vinho) foi avaliado sob duas vertentes de ensaio distintas, A e B:

- A primeira (vertente A) contemplou a comparação dos resultados analíticos dos vinhos tratados por frio, ácido metatartárico e troca iónica, e os resultados dos mesmos parâmetros analisados aos respetivos vinhos testemunha tal como se apresentavam após clarificação.
- A segunda vertente de ensaio (B) surgiu por interesse do corpo técnico da Carmim, após a constatação que os vinhos base tinham um valor de pH, que em condições ditas normais de conservação de vinhos, não era recomendável nem praticável na empresa. Perante isto, e sabendo-se que do ponto de vista de garantia de estabilidade microbiológica e/ou qualidade dos vinhos, seria prática técnica assumida proceder à correção desse valor de pH, decidiu-se levar à prática essa operação. Deste modo, aos vinhos testemunha (VT) adicionou-se ácido tartárico até se obter um valor de pH idêntico ao obtido nos vinhos tratados pelas resinas (VR). Surgiram desta forma mais duas “versões” de cada um dos ensaios, uma resultante de vinho testemunha acidificado (AT) e outra resultante da sua submissão ao tratamento de frio (ATF).

Esta acidificação teve como principal objetivo comparar a estabilidade tartárica entre vinhos tratados através da tecnologia mais utilizada na empresa (tratamento por frio), com a estabilidade tartárica do mesmo vinho sujeito ao tratamento por permuta iónica, mas em condições idênticas de pH.

2.4. Ácido metatartárico

Para o tratamento de estabilização química foi utilizado ácido metatartárico com a marca comercial *Metavimon (Agrovin)*, na dosagem de 10 g/hL e cuja ficha técnica se encontra no Anexo I.

2.5. Resinas de troca catiónica

No tratamento de permuta iónica foram utilizadas resinas catiónicas fortes *pHStab (AEB Group)* em forma de gel, específicas para vinho.

Estas apresentavam-se sob a forma de microesferas com diâmetros que variam de 0,3 a 1,2 mm e foram utilizadas soltas no interior de um suporte (colunas do equipamento).

As esferas *pHStab* são obtidas a altas temperaturas e em percentagem específica para uso enológico através de um processo de polimerização de estireno e divinilbenzeno com grupos ativos sulfônicos, que lhes conferem uma elevada estabilidade físico-química, e uma estrutura física em gel que não permite a adsorção de substâncias orgânicas. São aptas a permutar reversivelmente catiões como K^+ e Ca^{2+} , com o ião H^+ .

As doses recomendadas (de acordo com a legislação) são de 0,5 a 10 g/L, em função do resultado pretendido. Segundo o catálogo técnico, 1 g de *pHStab* permuta 1,4 meq de iões H^+ , retirando ao vinho aproximadamente 54,74 mg de K^+ em solução, o que permite garantir;

- A estabilização tartárica do vinho;
- Aumento da acidez total;
- Moderado decréscimo do pH.

Dado que retêm uma quantidade estequiométrica de sais, as resinas devem ser regeneradas para uma sucessiva utilização. O procedimento de regeneração e a ficha de segurança das resinas *pHStab* encontram-se descritos no Anexo II.

As figuras 15 e 16 mostram a estrutura química e composição de uma resina de permuta catiónica fortemente ácida.

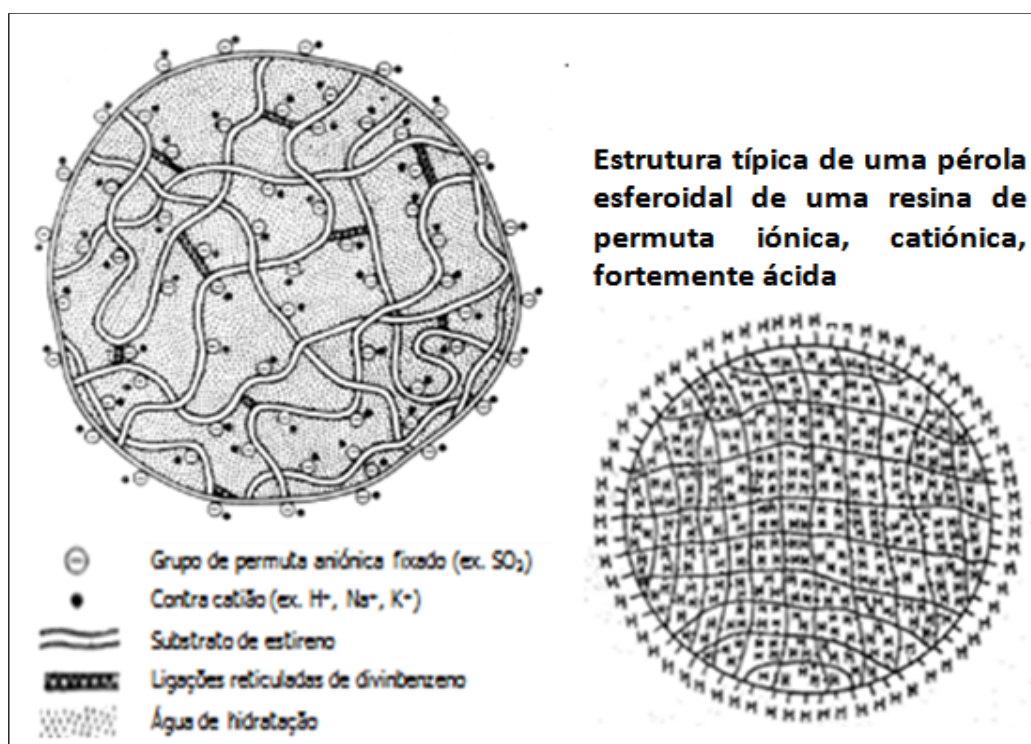


Figura 15: Estrutura química e composição de uma resina de permuta catiónica fortemente ácida

(http://www.acenologia.com/AEB/pdf/ph_stab.pdf)



Figura 16: Resina *pHStab*; resina catiónica fortemente ácida
(Adaptado de *Presentazione StabyMatic 500* - AEB pdf)

2.6. Tratamentos aplicados

Os tratamentos aplicados a todos os vinhos originais foram os seguintes:

- Estabilização física: estabilização tartárica com aplicação de frio (VF) - armazenamento em câmara frigorífica durante 14 dias à temperatura de -4°C ;
- Estabilização química – Aplicação de ácido metatartárico (VAM), na dosagem de 10 g/hL;
- Estabilização por permuta de iões – estabilização tartárica coma utilização de resinas de troca catiónica (VR), – tratamento de uma fração do lote do vinho com recurso à utilização de uma resina de permuta catiónica fortemente ácida

2.7. Equipamento de permuta catiónica

Para a estabilização tartárica dos vinhos por permuta iónica, foi utilizado o equipamento de permuta Mod. *StabyMatic 500* (Anexo III), de dupla coluna e com as características técnicas referidas no Anexo IV.

2.8. Determinações analíticas

2.8.1. Análise sumária dos vinhos

Os parâmetros físico-químicos massa volúmica, teor alcoólico adquirido, acidez volátil e ácido málico, foram determinados pela metodologia analítica FTIR – *Fourier Transform Infrared*), com recurso ao equipamento de análise *winescan* FT120 (Foss Electric);

Os parâmetros, acidez total e açúcares redutores foram determinados pelos métodos descritos nas NP 2139/87 e NP 2223/88, respetivamente;

Os parâmetros dióxido de enxofre livre e total foram determinados pelo método de Frantz Paul (Regulamento (CEE) nº 2676/90);

O parâmetro pH foi determinado por potenciometria, com utilização do potenciómetro *MeterLab, PHM210 (Radiometer)* e elétrodo de pH *Crison*.

2.8.2. Determinação do teor de ácido tartárico

O teor de ácido tartárico foi determinado por HPLC, recorrendo ao equipamento *Ultimate 3000 (Dionex)* equipado com um detetor DAD, uma bomba quaternária modelo LPG-3400 A, um amostrador automático modelo ACC-3000, um compartimento de coluna termostaticado (ajustado a 30 °C) e um detetor de múltiplo comprimento de onda MWD-300.

Efetuuou-se uma diluição prévia das amostras em H_3PO_4 1N, tendo sido filtradas com filtros de seringa de 0,45 µm.

O método cromatográfico foi uma corrida isocrática com H_3PO_4 5×10^{-3} M, fluxo de 0,6 mL/min numa coluna RP18 *Licrospher* (250 mm x 4,6 mm x 4 µm) (*Merck*). A deteção foi feita a 210 nm.

Foi estabelecida uma reta de calibração com 5 pontos, obtendo-se $R^2 = 0,9997$.

2.8.3. Determinação do teor de potássio

O teor de potássio (K) foi determinado por espectrofotometria de absorção atómica com chama e segundo o método OIV-MA-AS322-02 (2012). Foi utilizado um espectrofotómetro *Perkin Elmer, AAnalyst 100*), equipado com queimador de ar-acetileno e lâmpada de cátodo oco de potássio.

A determinação foi efetuada diretamente no vinho diluído (1/10), após adição de cloreto de cézio (CsCl) para suprimir as interferências de ionização.

2.8.4. Determinação do teor de cálcio

A determinação do teor de cálcio (Ca) foi efetuada recorrendo ao método OIV-MA-AS322-04 (2012) por espectrofotometria de absorção atômica com chama. Utilizou-se o espectrofotómetro *Perkin Elmer, AAnalyst 100*), equipado com queimador de ar-acetileno e lâmpadas de cátodo oco de cálcio (*Perkin Elmer*).

Os resultados foram obtidos diretamente a partir do vinho diluído, após adição de um tampão espectral (óxido de lantânio, La_2O_3).

2.8.5. Avaliação da estabilidade tartárica

A avaliação da estabilidade tartárica foi efetuada com base nos testes de determinação da temperatura de saturação e minicontato de acordo com a metodologia proposta por Cavallucci (2006). Para tal foi utilizado o equipamento *Check Stab Alfa 2006 Thunder (DeltaAcque)*. O princípio analítico do método baseia-se na aceleração máxima da precipitação dos cristais de THK presentes numa amostra de 100 mL de vinho, após arrefecimento à temperatura de 0 °C e adição de uma determinada quantidade de THK exógeno (1 g para vinhos brancos e 2 g para vinhos tintos). A amostra foi mantida sob forte agitação e a quantidade de catiões na solução foi determinada por medição da condutividade elétrica do vinho antes e depois da adição do THK. As leituras foram obtidas a partir da unidade de medição de condutividade do equipamento (Anexo V), constituída por dois eletrodos (condutividade e temperatura) devidamente calibrados.

2.8.6. Determinação de compostos fenólicos e características cromáticas

Os teores de polifenóis totais, flavonóides totais, flavonóides não antociânicos e antocianinas totais foram determinados por espectrofotometria, segundo Di Stefano *et al.*, (1989).

A intensidade e tonalidade da cor foram determinadas de acordo com Sudraud (1958) e Glories (1984), método usual do OIV. O método de Sudraud (1958) modificado por Glories (1984) é um método espectrofotométrico que permite determinar a Intensidade da cor (Int) (Expressão 17) e a Tonalidade (ou Nuance) da cor (Ton) (Expressão 18) em vinhos tintos a partir da leitura das absorvências a 420, 520 e 620 nm. Para a leitura das absorvências recorreu-se a um espectrofotómetro *Hach Lange DR 5000* e foi utilizada uma célula de vidro de 1 mm de trajeto ótico.

$$\text{Expressão 17} \quad \text{Int} = A_{420} + A_{520} + A_{620}$$

$$\text{Expressão 18} \quad \text{Ton} = \frac{A_{420}}{A_{520}}$$

Foi ainda utilizado diverso material de laboratório de uso corrente, necessário para a realização das determinações analíticas, assim como foram cumpridas as normas de trabalho e segurança para laboratórios da área de Enologia.

2.9. Tratamento estatístico

Os dados obtidos foram submetidos a análise de variância (Anova), considerando como fator de variação o tratamento a que os vinhos foram sujeitos. Usou-se o teste de comparação de médias *Tukey-Kramer Multiple-Comparison Test*, para um nível de confiança de 95% e o programa de análise SPSS (*IBM SPSS Statistics 20*). Foi considerada a análise das duas vertentes de ensaio (A e B) em separado.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Determinações analíticas

3.1.1. Análise físico-química dos vinhos testemunha

A Tabela 4 apresenta os resultados da análise sumária inicial aos vinhos testemunha após a fermentação alcoólica e/ou maloláctica, e clarificação. Esta análise teve como objetivo o conhecimento e a apreciação dos vinhos antes de lhes ser aplicado qualquer tratamento.

Tabela 4: Resultado da análise físico-química dos vinhos testemunha

Vinho	Massa volúmica (g/mL)	Teor alcoólico adquirido (%vol.)	Acidez volátil (g ác. acético/L)	Acidez total (g H ₂ T/L)	pH	Ácido málico (g/L)	Açúcares redutores (g/L)	SO ₂ Livre (mg/L)	SO ₂ Total (mg/L)
V1T	0,9921	13,5	0,46	4,3	3,87	0,08	1,3	41	96
V2T	0,9921	13,5	0,48	4,3	3,84	0,06	1,2	43	77
V3T	0,9925	14,0	0,44	4,9	3,78	0,09	1,3	44	93
V4T	0,9933	13,6	0,46	5,6	3,77	0,10	1,4	43	103
V5T	0,9903	12,7	0,29	5,2	3,45	1,23	1,0	39	99
V6T	0,9898	12,9	0,33	4,4	3,52	0,56	1,1	42	103

Legenda: **V1T** (testemunha do vinho 1); **V2T** (testemunha do vinho 2); **V3T** (testemunha do vinho 3); **V4T** (testemunha do vinho 4); **V5T** (testemunha do vinho 5); **V6T** (testemunha do vinho 6).

Os resultados apresentados na tabela mostram que os valores dos parâmetros analisados estão de acordo com os valores normais para esta tipologia de vinhos e para a fase de processamento em que se encontravam. Os parâmetros legislados encontrando-se também dentro dos limites legais.

Nota: para melhor interpretação dos resultados, apenas mencionar que nas tabelas apresentadas a seguir, as duas vertentes de ensaio anteriormente referidas no delineamento experimental (A e B) aparecem separadas por uma linha horizontal, correspondendo as duas colunas da direita à vertente B e cujo objetivo foi apenas avaliar a estabilidade tartárica comparativamente ao vinho tratado por resinas, pelo que só serão objeto de referência se factos relevantes se verificarem.

3.1.2. pH

Nas tabelas 5 e 6 apresentam-se os valores de pH para os vinhos dos vários ensaios, respetivamente vinhos tintos e vinhos brancos.

Tabela 5: Valores de pH dos vinhos tintos

	T	AM	R	TF	AT	ATF
V1	3,87 ^d ± 0,01	3,84 ^c ± 0,00	3,56 ^a ± 0,01	3,82 ^b ± 0,15	3,59 ^b ± 0,03	3,52 ^a ± 0,01
V2	3,84 ^c ± 0,01	3,84 ^c ± 0,01	3,54 ^a ± 0,01	3,82 ^b ± 0,01	3,57 ^b ± 0,01	3,48 ^a ± 0,01
V3	3,78 ^c ± 0,01	3,77 ^c ± 0,01	3,43 ^a ± 0,01	3,75 ^b ± 0,00	3,45 ^b ± 0,01	3,31 ^a ± 0,01
V4	3,77 ^c ± 0,01	3,73 ^b ± 0,01	3,63 ^a ± 0,01	3,73 ^b ± 0,01	3,61 ^a ± 0,01	3,60 ^a ± 0,01

Legenda: **V1** (vinho 1); **V2** (vinho 2); **V3** (vinho 3); **V4** (vinho 4); **T** (vinho testemunha); **AM** (vinho testemunha sujeito a tratamento com ácido metatartárico); **R** (vinho testemunha loteado com vinho tratado por resinas de troca iónica); **TF** (vinho testemunha sujeito a tratamento por frio); **AT** (vinho testemunha adicionado de ácido tartárico); **ATF** (vinho testemunha adicionado de ácido tartárico e sujeito ao tratamento por frio).

Letras diferentes indicam diferenças significativas entre os tratamentos ($p < 0.05$), para cada vinho

Tabela 6: Valores de pH dos vinhos brancos

	T	AM	R	TF	AT	ATF
V5	3,45 ^d ± 0,01	3,43 ^c ± 0,01	3,30 ^a ± 0,01	3,35 ^b ± 0,01	3,33 ^b ± 0,00	3,20 ^a ± 0,00
V6	3,52 ^c ± 0,01	3,40 ^a ± 0,01	3,42 ^a ± 0,00	3,45 ^b ± 0,01	3,39 ^b ± 0,00	3,35 ^a ± 0,01

Legenda: **V5** (vinho 5); **V6** (vinho 6); **T** (vinho testemunha); **AM** (vinho testemunha sujeito a tratamento com ácido metatartárico); **R** (vinho testemunha loteado com vinho tratado por resinas de troca iónica); **TF** (vinho testemunha sujeito a tratamento por frio); **AT** (vinho testemunha adicionado de ácido tartárico); **ATF** (vinho testemunha adicionado de ácido tartárico e sujeito ao tratamento por frio).

Letras diferentes indicam diferenças significativas entre os tratamentos ($p < 0.05$), para cada vinho

Pela observação dos resultados apresentados, e comparando os três tratamentos podemos verificar que:

- A adição de ácido metatartárico e tratamento por frio de um modo geral, não manifestou grande influência nos valores de pH dos vinhos tintos em relação à testemunha. Nos vinhos brancos, o tratamento provocou uma diminuição com alguma expressão, o que sugere a influência da matriz do vinho nos resultados obtidos.
- No que respeita aos vinhos tratados com resinas de permuta catiónica em ciclo ácido (R), tal como era esperado, e segundo o princípio de permuta catiónica, a diminuição do teor de catiões do vinho e a sua substituição por catiões H^+ aumentando a sua concentração origina a diminuição do pH dos vinhos tratados (Lazanta, 2012; Ripa *et al.*, 2013). Este facto verificou-se em todos os casos, tendo-se observado uma diminuição muito significativa do pH, quando comparada com o pH das testemunhas.

- Na vertente B dos ensaios, a adição de ácido tartárico à amostra testemunha (T) teve, como era esperado, ação sobre o pH (Blouin *et al.*, 1979), originando o seu declínio. Após sujeitar esta amostra ao tratamento por frio verificou-se que o valor baixou ainda mais, possivelmente devido à precipitação de compostos que influenciam este parâmetro, como potássio e cálcio.

3.1.3. Acidez total

Os valores da acidez total encontrados nos vinhos sujeitos a ensaio encontram-se nas Tabelas 7 e 8:

Tabela 7: Valores da acidez total (g H₂T/L) nos vinhos tintos

	T	AM	R	TF	AT	ATF
V1	4,3 ^a ± 0,07	5,1 ^b ± 0,14	5,3 ^b ± 0,07	4,1 ^a ± 0,07	5,8 ^b ± 0,07	4,9 ^a ± 0,07
V2	4,3 ^b ± 0,14	4,5 ^b ± 0,07	5,3 ^c ± 0,07	3,9 ^a ± 0,07	6,1 ^b ± 0,07	5,0 ^a ± 0,07
V3	4,9 ^b ± 0,07	4,5 ^a ± 0,07	6,1 ^c ± 0,07	4,6 ^a ± 0,07	6,8 ^b ± 0,07	6,0 ^a ± 0,07
V4	5,6 ^{bc} ± 0,07	5,4 ^b ± 0,07	5,8 ^c ± 0,07	4,9 ^a ± 0,07	5,3 ± 0,07	5,2 ± 0,07

Legenda: **V1** (vinho 1); **V2** (vinho 2); **V3** (vinho 3); **V4** (vinho 4); **T** (vinho testemunha); **AM** (vinho testemunha sujeito a tratamento com ácido metatartárico); **R** (vinho testemunha loteado com vinho tratado por resinas de troca iônica); **TF** (vinho testemunha sujeito a tratamento por frio); **AT** (vinho testemunha adicionado de ácido tartárico); **ATF** (vinho testemunha adicionado de ácido tartárico e sujeito ao tratamento por frio).

Letras diferentes indicam diferenças significativas entre os tratamentos ($p < 0.05$), para cada vinho

Tabela 8: Valores da acidez total (g H₂T/L) nos vinhos brancos

	T	AM	R	TF	AT	ATF
V5	5,2 ^b ± 0,07	5,1 ^b ± 0,07	5,4 ^b ± 0,07	4,4 ^a ± 0,00	6,0 ± 0,07	5,0 ± 0,07
V6	4,4 ^b ± 0,07	5,1 ^c ± 0,07	4,6 ^b ± 0,07	3,8 ^a ± 0,07	5,9 ^b ± 0,07	4,2 ^a ± 0,07

Legenda: **V5** (vinho 5); **V6** (vinho 6); **T** (vinho testemunha); **AM** (vinho testemunha sujeito a tratamento com ácido metatartárico); **R** (vinho testemunha loteado com vinho tratado por resinas de troca iônica); **TF** (vinho testemunha sujeito a tratamento por frio); **AT** (vinho testemunha adicionado de ácido tartárico); **ATF** (vinho testemunha adicionado de ácido tartárico e sujeito ao tratamento por frio).

Letras diferentes indicam diferenças significativas entre os tratamentos ($p < 0.05$), para cada vinho

Como é sabido, acidez total e pH estão diretamente relacionados, sendo conhecido que são parâmetros analíticos complementares em vinhos (Melero, 2009).

- Na avaliação da acidez total para a vertente A dos ensaios pode ser observado que os valores obtidos nos vinhos tratados por frio (TF), apresentam-se tendencialmente mais baixos, tanto em vinhos tintos (Tabela 7) como em vinhos brancos (Tabela 8), o que sugere a precipitação de ácido tartárico e

consequente diminuição da acidez total, facto também verificado nos tratamentos por frio na vertente B.

- Podemos constatar que o tratamento por resinas (R) culminou no aumento da acidez total, corroborando resultados anteriormente divulgados por outros autores (Mourgues, 1993; Walker *et al.*, 2002) em todos os casos, mas mais evidente nos vinhos tintos. Este aumento era esperado dado ter-se verificado uma diminuição do pH, e um aumento da concentração de hidrogeniões por ação do tratamento aplicado.
- Na acidificação das testemunhas para ajuste do pH (AT) (vertente B), como seria de esperar, e porque ácido tartárico foi adicionado, houve um aumento da acidez total (AT) e descida do pH. Após sujeitos ao tratamento por frio (ATF) verifica-se diminuição na acidez total devido à precipitação de parte deste composto, o que sugere um contrassenso nesta prática, “adicionar para depois precipitar”.

3.1.4. Ácido tartárico

Na Tabela 9 e Tabela 10 apresentam-se os valores obtidos para o teor de ácido tartárico para os vinhos tintos e brancos respetivamente.

Tabela 9: Teor do ácido tartárico (g/L) nos vinhos tintos

	T	AM	R	TF	AT	ATF
V1	3,44 ^c ± 0,02	3,28 ^a ± 0,02	3,87 ^d ± 0,01	2,66 ^b ± 0,09	4,14 ^b ± 0,02	3,03 ^a ± 0,00
V2	2,20 ^a ± 0,02	2,21 ^a ± 0,01	3,87 ^c ± 0,02	2,64 ^b ± 0,07	4,36 ^b ± 0,03	3,15 ^a ± 0,02
V3	3,46 ^c ± 0,01	3,47 ^c ± 0,01	3,88 ^b ± 0,01	2,71 ^a ± 0,01	5,08 ^b ± 0,06	3,54 ^a ± 0,00
V4	3,50 ^b ± 0,01	3,69 ^c ± 0,00	4,01 ^d ± 0,01	2,99 ^a ± 0,00	4,41 ^b ± 0,02	3,16 ^a ± 0,01

Legenda: **V1** (vinho 1); **V2** (vinho 2); **V3** (vinho 3); **V4** (vinho 4); **T** (vinho testemunha); **AM** (vinho testemunha sujeito a tratamento com ácido metatartárico); **R** (vinho testemunha loteado com vinho tratado por resinas de troca iónica); **TF** (vinho testemunha sujeito a tratamento por frio); **AT** (vinho testemunha adicionado de ácido tartárico); **ATF** (vinho testemunha adicionado de ácido tartárico e sujeito ao tratamento por frio).

Letras diferentes indicam diferenças significativas entre os tratamentos ($p < 0.05$), para cada vinho

Tabela 10: Teor de ácido tartárico (g/L) nos vinhos Brancos

	T	AM	R	TF	AT	ATF
V5	2,26 ^a ± 0,02	3,54 ^b ± 0,08	3,45 ^b ± 0,01	2,42 ^a ± 0,29	4,51 ± 0,00	2,76 ± 0,00
V6	3,13 ^b ± 0,04	3,20 ^b ± 0,00	3,14 ^b ± 0,01	2,03 ^a ± 0,00	3,67 ± 0,03	2,28 ± 0,01

Legenda: **V5** (vinho 5); **V6** (vinho 6); **T** (vinho testemunha); **AM** (vinho testemunha sujeito a tratamento com ácido metatartárico); **R** (vinho testemunha loteado com vinho tratado por resinas de troca iónica); **TF** (vinho testemunha sujeito a tratamento por frio); **AT** (vinho testemunha adicionado de ácido tartárico); **ATF** (vinho testemunha adicionado de ácido tartárico e sujeito ao tratamento por frio).

Letras diferentes indicam diferenças significativas entre os tratamentos ($p < 0.05$), para cada vinho

- Na generalidade dos ensaios a aplicação de frio (TF) conduziu a uma diminuição dos teores de ácido tartárico devido a sua precipitação (à exceção de V2 e V5);
- No tratamento por resinas (R) verificou-se que o teor em ácido tartárico é significativamente mais elevado comparativamente à testemunha, porque os principais iões causadores das precipitações de hidrogenotartarato são permutados por iões de hidrogénio, querendo isso dizer que do vinho desaparece um sal muito instável, dando lugar ao aparecimento de ácido tartárico (Melero, 2009), o que justifica o aumento do teor deste composto;
- Na vertente B, no vinho acidificado (AT), a aplicação de ácido tartárico conduziu ao aumento da concentração do mesmo, como era esperado. Ao submeter esse vinho ao tratamento por frio (ATF) houve uma diminuição devido à sua precipitação.

3.1.5. Cálcio

As tabelas 11 e 12 apresentam os resultados das determinações do teor de cálcio dos vinhos:

Tabela 11: Teor de cálcio (mg/L) nos vinhos tintos

	T	AM	R	TF	AT	ATF
V1	65 ^b ± 1	66 ^b ± 1	51 ^a ± 3	64 ^b ± 1	69 ± 1	71 ± 1
V2	69 ^b ± 0	73 ^b ± 1	58 ^a ± 1	58 ^a ± 1	68 ± 1	73 ± 2
V3	69 ^a ± 1	67 ^c ± 1	62 ^b ± 2	64 ^{bc} ± 4	69 ± 2	74 ± 1
V4	69 ^a ± 2	70 ^c ± 1	64 ^b ± 1	73 ^c ± 1	65 ^a ± 3	81 ^b ± 3

Legenda: **V1** (vinho 1); **V2** (vinho 2); **V3** (vinho 3); **V4** (vinho 4); **T** (vinho testemunha); **AM** (vinho testemunha sujeito a tratamento com ácido metatartárico); **R** (vinho testemunha loteado com vinho tratado por resinas de troca iónica); **TF** (vinho testemunha sujeito a tratamento por frio); **AT** (vinho testemunha adicionado de ácido tartárico); **ATF** (vinho testemunha adicionado de ácido tartárico e sujeito ao tratamento por frio).

Letras diferentes indicam diferenças significativas entre os tratamentos ($p < 0.05$), para cada vinho

Tabela 12: Teor de cálcio (mg/L) nos vinhos brancos

	T	AM	R	TF	AT	ATF
V5	72 ^{ab} ± 5	75 ^b ± 1	68 ^a ± 1	78 ^b ± 1	82 ± 1	81 ± 4
V6	66 ^{ab} ± 6	72 ^b ± 1	65 ^a ± 1	71 ^b ± 1	72 ± 2	71 ± 1

Legenda: **V5** (vinho 5); **V6** (vinho 6); **T** (vinho testemunha); **AM** (vinho testemunha sujeito a tratamento com ácido metatartárico); **R** (vinho testemunha loteado com vinho tratado por resinas de troca iónica); **TF** (vinho testemunha sujeito a tratamento por frio); **AT** (vinho testemunha adicionado de ácido tartárico); **ATF** (vinho testemunha adicionado de ácido tartárico e sujeito ao tratamento por frio).

Letras diferentes indicam diferenças significativas entre os tratamentos ($p < 0.05$), para cada vinho

- Podemos observar pelos valores apresentados que os vinhos tratados por resinas (R) apresentam valores do teor deste catião inferiores aos valores obtidos nos vinhos testemunha e nos vinhos sujeitos aos outros dois tratamentos (AM e TF), facto justificado pela permuta do catião devido à ação da resina originando a diminuição da concentração deste composto (Lazanta e Gómez, 2012), o que revela também a aptidão das resinas em ciclo acido para a captação deste catião.
- A remoção de cálcio dos vinhos é importante uma vez que sendo este bivalente, é mais reativo que o potássio na precipitação e floculação de colóides. Com esta remoção reduz-se também a precipitação posterior de matéria corante.
- Tecnicamente a boa compatibilidade das resinas em relação ao cálcio é um fator importante na estabilização tartárica dos vinhos. O cálcio, devido à sua solubilidade, não é muito afetado pelas baixas temperaturas, logo é difícil de estabilizar pelo frio. Sendo removido, é prevenida a precipitação posterior do tartarato de cálcio em vinhos já embalados.
- Perante os valores apresentados, podemos dizer que tendo em conta o limite empírico (mas pouco fiável) de 60 mg/L (vinhos tintos) e 80 mg/L (vinhos brancos), acima dos quais poderá haver a precipitação do TCa, nos vinhos tintos a remoção de cálcio através do tratamento por resinas ficou muito próxima deste limite, o que poderá sugerir que a quantidade removida pode não ser suficiente para garantir a estabilidade tartárica dos vinhos em relação a este composto e poderá incorrer risco de precipitação. Nos vinhos brancos, o valor final obtido no tratamento por resinas apresenta-se inferiormente mais afastado do referido limite, sugerindo maior estabilidade, no entanto pode não ser suficiente para que esta seja garantida ao longo do tempo.
- Na vertente B dos ensaios, existe alguma incoerência nos resultados, facto que pode ser justificado pelo desfasamento no tempo em que foram analisadas as amostras, devido a questões logísticas, pois sabe-se que ao longo do tempo ocorrem precipitações de cálcio.

3.1.6. Potássio

Os resultados da determinação do teor de potássio encontram-se nas Tabelas 13 e 14:

Tabela 13: Teor de potássio (mg/L) nos vinhos tintos

	T	AM	R	TF	AT	ATF
V1	1415 ^c ± 30	1471 ^c ± 13	1081 ^a ± 6	1290 ^b ± 2	1228 ^b ± 4	989 ^a ± 3
V2	1438 ^c ± 65	1376 ^b ± 7	1261 ^a ± 90	1213 ^a ± 12	1148 ^b ± 7	863 ^a ± 4
V3	1485 ^c ± 16	1471 ^c ± 3	1079 ^a ± 13	1234 ^b ± 12	1055 ^b ± 4	814 ^a ± 4
V4	1362 ^c ± 15	1375 ^c ± 19	1240 ^b ± 1	1136 ^a ± 7	1280 ^b ± 1	1026 ^a ± 5

Legenda: **V1** (vinho 1); **V2** (vinho 2); **V3** (vinho 3); **V4** (vinho 4); **T** (vinho testemunha); **AM** (vinho testemunha sujeito a tratamento com ácido metatartárico); **R** (vinho testemunha loteado com vinho tratado por resinas de troca iónica); **TF** (vinho testemunha sujeito a tratamento por frio); **AT** (vinho testemunha adicionado de ácido tartárico); **ATF** (vinho testemunha adicionado de ácido tartárico e sujeito ao tratamento por frio).

Letras diferentes indicam diferenças significativas entre os tratamentos ($p < 0.05$), para cada vinho

Tabela 14: Teor de potássio (mg/L) nos vinhos brancos

	T	AM	R	TF	AT	ATF
V5	946 ^c ± 14	939 ^c ± 5	778 ^b ± 10	648 ^a ± 5	890 ^b ± 12	509 ^a ± 1
V6	936 ^c ± 7	908 ^c ± 2	756 ^b ± 9	642 ^a ± 6	937 ^b ± 6	580 ^a ± 1

Legenda: **V5** (vinho 5); **V6** (vinho 6); **T** (vinho testemunha); **AM** (vinho testemunha sujeito a tratamento com ácido metatartárico); **R** (vinho testemunha loteado com vinho tratado por resinas de troca iónica); **TF** (vinho testemunha sujeito a tratamento por frio); **AT** (vinho testemunha adicionado de ácido tartárico); **ATF** (vinho testemunha adicionado de ácido tartárico e sujeito ao tratamento por frio).

Letras diferentes indicam diferenças significativas entre os tratamentos ($p < 0.05$), para cada vinho.

- Diversos autores (Lazanta e Gómez, 2012; Gonçalves *et al*, 2003; Hernández e Mínguez, 1997; Palacios *et al*, 2001a, b) constataram que as resinas de troca catiónica permutam entre outros, iões potássio por iões hidrogénio. Assim, no que respeita aos resultados obtidos nas análises do teor de potássio, podemos verificar a concordância com os referidos autores, observando-se uma diminuição bastante significativa da concentração deste composto em todos os vinhos tintos tratados por resinas (R) comparativamente aos outros dois tratamentos (AM e TF), assim como em relação às testemunhas (T). O impacto desta diminuição, estatisticamente significativa, terá de ser avaliado também nos resultados da estabilidade tartárica apresentados em 3.2.8.
- No que respeita aos vinhos brancos tratados por resinas verificou-se da mesma forma uma diminuição em relação à testemunha (T), assim como em relação ao tratamento por frio (TF).

- Na vertente B, voltamos a assistir a uma diminuição maior da concentração de potássio porque como foi adicionado ácido tartárico e tendo este precipitado em maior quantidade, possivelmente arrastou com ele mais catiões potássio.

3.1.7. Componentes da cor

3.1.7.1. Intensidade da cor

Pela observação das Tabelas 15 e 16 podemos analisar os resultados obtidos para a intensidade da cor dos vinhos ensaiados:

Tabela 15: Valores da intensidade da cor nos vinhos tintos

	T	AM	R	TF	AT	ATF
V1	12,08 ± 0,02	11,97 ± 0,01	12,29 ± 0,01	12,90 ± 0,00	12,30 ± 0,01	11,99 ± 0,02
V2	10,45 ± 0,00	11,29 ± 0,01	11,47 ± 0,01	10,00 ± 0,01	12,41 ± 0,00	11,17 ± 0,00
V3	14,20 ± 0,01	13,89 ± 0,01	16,43 ± 0,01	12,25 ± 0,01	16,54 ± 0,01	14,68 ± 0,00
V4	13,96 ± 0,01	13,64 ± 0,01	14,58 ± 0,00	12,17 ± 0,01	13,79 ± 0,00	12,38 ± 0,01

Legenda: **V1** (vinho 1); **V2** (vinho 2); **V3** (vinho 3); **V4** (vinho 4); **T** (vinho testemunha); **AM** (vinho testemunha sujeito a tratamento com ácido metatartárico); **R** (vinho testemunha loteado com vinho tratado por resinas de troca iónica); **TF** (vinho testemunha sujeito a tratamento por frio); **AT** (vinho testemunha adicionado de ácido tartárico); **ATF** (vinho testemunha adicionado de ácido tartárico e sujeito ao tratamento por frio).

Tabela 16: Valores da cor nos vinhos brancos

	T	AM	R	TF	AT	ATF
V5	1,01 ± 0,00	1,15 ± 0,01	1,11 ± 0,00	1,00 ± 0,01	0,95 ± 0,01	0,87 ± 0,01
V6	1,19 ± 0,00	1,49 ± 0,00	1,28 ± 0,01	1,18 ± 0,00	1,20 ± 0,00	1,04 ± 0,04

Legenda: **V5** (vinho 5); **V6** (vinho 6); **T** (vinho testemunha); **AM** (vinho testemunha sujeito a tratamento com ácido metatartárico); **R** (vinho testemunha loteado com vinho tratado por resinas de troca iónica); **TF** (vinho testemunha sujeito a tratamento por frio); **AT** (vinho testemunha adicionado de ácido tartárico); **ATF** (vinho testemunha adicionado de ácido tartárico e sujeito ao tratamento por frio).

- Dos resultados apresentados podemos concluir que houve um aumento da intensidade da cor nos vinhos tratados por resinas (R), em relação aos outros tratamentos e também em relação à testemunha (T). Este facto já havia sido verificado por Jimeno *et al.* (2013) num estudo sobre o comportamento de vinhos tintos de Navarra tratados com resinas de troca catiónica, em que estes apresentavam um aumento da densidade ótica a 520 nm e por consequência um aumento de intensidade corante, dado que a intensidade da cor é o resultado da soma das absorvências a 420, 520 e 620 nm. Também Lazanta e

Gómez, 2012) referiram que a permuta iónica pode produzir algumas alterações na cor dos vinhos tintos, devido à retenção de compostos fenólicos e à alteração do pH, pois é bem conhecido que o pH afeta significativamente a cor os vinhos tintos (Heredia *et al.*, 1998). Assim constata-se o efeito positivo das resinas sobre este parâmetro.

- Na vertente B dos ensaios assiste-se a uma diminuição da intensidade da cor devida à precipitação de matéria corante por ação do frio.

3.1.7.2. Tonalidade

A tabela 17 apresenta os resultados determinados para a tonalidade dos vinhos tintos:

Tabela 17: Valores da tonalidade nos vinhos tintos

	T	AM	R	TF	AT	ATF
V1	0,64 ± 0,00	0,66 ± 0,00	0,59 ± 0,00	0,66 ± 0,00	0,59 ± 0,00	0,64 ± 0,00
V2	0,68 ± 0,00	0,66 ± 0,00	0,60 ± 0,00	0,72 ± 0,00	0,58 ± 0,00	0,62 ± 0,00
V3	0,61 ± 0,00	0,62 ± 0,00	0,54 ± 0,00	0,68 ± 0,00	0,52 ± 0,00	0,57 ± 0,00
V4	0,60 ± 0,00	0,60 ± 0,00	0,56 ± 0,00	0,65 ± 0,00	0,59 ± 0,00	0,63 ± 0,00

Legenda: **V1** (vinho 1); **V2** (vinho 2); **V3** (vinho 3); **V4** (vinho 4); **T** (vinho testemunha); **AM** (vinho testemunha sujeito a tratamento com ácido metatartárico); **R** (vinho testemunha loteado com vinho tratado por resinas de troca iónica); **TF** (vinho testemunha sujeito a tratamento por frio); **AT** (vinho testemunha adicionado de ácido tartárico); **ATF** (vinho testemunha adicionado de ácido tartárico e sujeito ao tratamento por frio).

Assim, no que diz respeito à tonalidade dos vinhos tintos, podemos dizer que:

- Nos vinhos tratados por resinas (R) observou-se uma diminuição deste parâmetro, comparativamente aos outros tratamentos.
- Estas variações na intensidade e tonalidade da cor estarão possivelmente relacionadas com as alterações do pH e retenção de compostos fenólicos dos vinhos submetidos ao tratamento com as resinas (Lazanta e Gómez, 2012; Gonçalves *et al.*, 2003).

3.1.7.3. Polifenóis totais

Nas Tabelas 18 e 19 apresentam-se os resultados do teor de polifenóis totais dos vinhos ensaiados.

Tabela 18: Teor de polifenóis totais (mg (+)catequina/L) nos vinhos tintos

	T	AM	R	TF	AT	ATF
V1	2873 ^b ± 1	2090 ^a ± 8	2896 ^b ± 0	2817 ^b ± 1	2903 ^b ± 7	2674 ^a ± 11
V2	2674 ^b ± 18	2651 ^b ± 7	2654 ^b ± 13	2553 ^a ± 47	2664 ^b ± 15	2464 ^a ± 0
V3	3114 ^b ± 46	2970 ^b ± 25	2930 ^b ± 8	2759 ^a ± 38	2958 ^b ± 8	2754 ^a ± 36
V4	2622 ^b ± 34	2616 ^b ± 44	2671 ^b ± 3	2443 ^a ± 16	2631 ^b ± 25	2417 ^a ± 45

Legenda: **V1** (vinho 1); **V2** (vinho 2); **V3** (vinho 3); **V4** (vinho 4); **T** (vinho testemunha); **AM** (vinho testemunha sujeito a tratamento com ácido metatartárico); **R** (vinho testemunha loteado com vinho tratado por resinas de troca iônica); **TF** (vinho testemunha sujeito a tratamento por frio); **AT** (vinho testemunha adicionado de ácido tartárico); **ATF** (vinho testemunha adicionado de ácido tartárico e sujeito ao tratamento por frio).

Letras diferentes indicam diferenças significativas entre os tratamentos ($p < 0.05$), para cada vinho

Tabela 19: Teor de polifenóis totais (mg (+)catequina/L) nos vinhos brancos

	T	AM	R	TF	AT	ATF
V5	2690 ^c ± 7	2792 ^c ± 32	2484 ^b ± 24	580 ^a ± 5	2521 ± 18	575 ± 1
V6	2853 ^c ± 45	2775 ^c ± 21	2444 ^b ± 30	698 ^a ± 4	2499 ± 0	698 ± 5

Legenda: **V5** (vinho 5); **V6** (vinho 6); **T** (vinho testemunha); **AM** (vinho testemunha sujeito a tratamento com ácido metatartárico); **R** (vinho testemunha loteado com vinho tratado por resinas de troca iônica); **TF** (vinho testemunha sujeito a tratamento por frio); **AT** (vinho testemunha adicionado de ácido tartárico); **ATF** (vinho testemunha adicionado de ácido tartárico e sujeito ao tratamento por frio).

Letras diferentes indicam diferenças significativas entre os tratamentos ($p < 0.05$), para cada vinho.

Neste estudo, relativamente ao teor de polifenóis totais constatamos que:

- Os vinhos tintos tratados por resinas não apresentaram alterações significativas comparativamente às amostras testemunha (T), pelo se pode dizer que esta metodologia não afetou o teor de polifenóis totais dos vinhos tintos, tal com já tinha sido referenciado por Jimeno *et al.* (2013), no entanto o tratamento pelo frio (TF) deu origem à diminuição destes compostos provavelmente devido à sua precipitação.
- Em relação aos vinhos brancos, tal como já tinha sido verificado por Mira (2007), quando sujeitos a este tratamento (R) apresentaram uma diminuição no teor destes compostos, provavelmente devido à sua retenção na matriz da resina. Para estes vinhos, segundo Benitez *et al.* (2002a) e Palacios *et al.* (2001b), a retenção de compostos fenólicos na resina associada ao abaixamento do pH pode ser vista positivamente na estabilidade do vinho no

que respeita a oxidações. Esta diminuição foi ainda mais significativa nos vinhos sujeitos a tratamento por frio.

- Na vertente B dos ensaios as conclusões são idênticas às acima mencionadas no que respeita ao tratamento pelo frio e para todos os casos, ou seja, há uma diminuição destes compostos quando sujeitos a baixas temperaturas, o que sugere a sua precipitação, que no entanto é mais acentuada nos vinhos brancos o que poderá ser justificado pela composição dos próprios vinhos.

3.1.7.4. Flavonóides

3.1.7.4.1. Flavonóides totais

Pela análise dos resultados apresentados, de uma forma geral, o tratamento dos vinhos tintos por resinas parece não influenciar o teor de flavonóides totais (Tabela 20) dado que de uma forma geral os valores alcançados não diferem significativamente dos valores obtidos para as testemunhas, observando-se o mesmo em relação aos restantes tratamentos.

Tabela 20: Teor de flavonoides totais (mg/L) nos vinhos tintos

	T	AM	R	TF	AT	ATF
V1	2358 ^b ± 40	2245 ^b ± 40	2216 ^b ± 80	1932 ^a ± 80	2103 ± 0	2017 ± 40
V2	2159 ± 80	2103 ± 0	2188 ± 40	2074 ± 40	2103 ± 0	2017 ± 40
V3	2046 ^b ± 0	2131 ^c ± 40	1818 ^a ± 0	1855 ^a ± 52	2074 ± 40	2017 ± 40
V4	1961 ± 40	1900 ± 35	1847 ± 40	1892 ± 0	1904 ± 40	1855 ± 52

Legenda: **V1** (vinho 1); **V2** (vinho 2); **V3** (vinho 3); **V4** (vinho 4); **T** (vinho testemunha); **AM** (vinho testemunha sujeito a tratamento com ácido metatartárico); **R** (vinho testemunha loteado com vinho tratado por resinas de troca iónica); **TF** (vinho testemunha sujeito a tratamento por frio); **AT** (vinho testemunha adicionado de ácido tartárico); **ATF** (vinho testemunha adicionado de ácido tartárico e sujeito ao tratamento por frio).

Letras diferentes indicam diferenças significativas entre os tratamentos ($p < 0.05$), para cada vinho

3.1.7.4.2. Flavonoides não antociânicos

O teor de flavonóides não antociânicos (Tabela 21) dos vinhos tratados por resinas, são significativamente mais baixos para 2 dos vinhos tintos em estudo, sendo que para os vinhos 1 e 2 não foram encontradas diferenças significativas para este parâmetro entre os vários tratamentos.

Para a vertente B, os vinhos sujeitos a tratamento por frio sugerem um aumento destes compostos, o que não está de acordo com resultados encontrados por outros autores. Não foi possível apurar se houve um aumento real ou ação de interferentes nas amostras e/ou procedimentos analíticos.

Tabela 21: Teor de flavonoides não antociânicos (mg/L) nos vinhos tintos

	T	AM	R	TF	AT	ATF
V1	1696 ^b ± 45	1579 ^b ± 40	1541 ^b ± 92	1368 ^a ± 75	1417 ^a ± 27	1511 ^b ± 38
V2	1510 ± 68	1468 ± 8	1575 ± 26	1555 ± 44	1438 ^a ± 3	1547 ^b ± 47
V3	1313 ^b ± 7	1392 ^b ± 14	1266 ^a ± 62	1250 ^a ± 51	1391 ± 66	1466 ± 53
V4	1255 ^b ± 1	1176 ^a ± 19	1113 ^a ± 14	1332 ^c ± 11	1172 ^a ± 58	1284 ^b ± 57

Legenda: **V1** (vinho 1); **V2** (vinho 2); **V3** (vinho 3); **V4** (vinho 4); **T** (vinho testemunha); **AM** (vinho testemunha sujeito a tratamento com ácido metatartárico); **R** (vinho testemunha loteado com vinho tratado por resinas de troca iônica); **TF** (vinho testemunha sujeito a tratamento por frio); **AT** (vinho testemunha adicionado de ácido tartárico); **ATF** (vinho testemunha adicionado de ácido tartárico e sujeito ao tratamento por frio).

Letras diferentes indicam diferenças significativas entre os tratamentos ($p < 0.05$), para cada vinho

3.1.7.5. Antocianinas totais

Os resultados do teor de antocianinas totais encontram-se na Tabela 22.

Tabela 22: Teor de antocianinas totais (mg/L) nos vinhos tintos

	T	AM	R	TF	AT	ATF
V1	748 ^b ± 5	752 ^b ± 0	763 ^b ± 14	638 ^a ± 6	774 ^b ± 30	572 ^a ± 2
V2	734 ^b ± 14	717 ^b ± 9	693 ^b ± 16	587 ^a ± 4	751 ^b ± 3	532 ^a ± 7
V3	828 ^c ± 8	834 ^c ± 30	797 ^b ± 26	684 ^a ± 1	772 ^b ± 29	623 ^a ± 15
V4	797 ^b ± 47	818 ^b ± 18	797 ^b ± 15	633 ^a ± 13	826 ^b ± 20	645 ^a ± 5

Legenda: **V1** (vinho 1); **V2** (vinho 2); **V3** (vinho 3); **V4** (vinho 4); **T** (vinho testemunha); **AM** (vinho testemunha sujeito a tratamento com ácido metatartárico); **R** (vinho testemunha loteado com vinho tratado por resinas de troca iônica); **TF** (vinho testemunha sujeito a tratamento por frio); **AT** (vinho testemunha adicionado de ácido tartárico); **ATF** (vinho testemunha adicionado de ácido tartárico e sujeito ao tratamento por frio).

Letras diferentes indicam diferenças significativas entre os tratamentos ($p < 0.05$), para cada vinho

- Relativamente à concentração de antocianinas verificou-se um decréscimo significativo nos vinhos tratados por frio em todos os ensaios devido à precipitação em conjunto com o hidrogenotartarato de potássio.
- Nos vinhos tratados por resinas, os resultados não se apresentam coerentes tendo havido até um resultado mais elevado (V1), o que sugere possível erro de análise. Apenas o V3 apresenta diferenças significativas na concentração destes compostos, tendo havido diminuição possivelmente à sua retenção na matriz da resina. Estes resultados não vão de encontro com os resultados apresentados por Walker *et al.* (2002), que referiu que as resinas não afetam o teor em antocianinas totais.

- Já nos vinhos sujeitos ao tratamento de frio na vertente B do ensaio (ATF) podemos observar uma diminuição importante do teor de antocianas totais provavelmente devido à sua precipitação. Estes resultados vão de encontro aos encontrados por outros autores (Lazanta e Gómez, 2012), que concluem que o tratamento por frio afeta o teor destes compostos.

3.1.8. Estabilidade tartárica

Os resultados da estabilidade tartárica apresentados, dos vinhos em ensaio foram direcionados para a estabilidade em relação ao KHT, uma vez que como é sabido a adição deste tipo de cristais não induz a cristalização do TCa. Ficou portanto por concluir sobre a estabilidade dos vinhos em relação a este composto.

3.1.8.1. Teste de minicontato

Os resultados dos testes de minicontato apresentam-se nas Tabelas 23 e 24:

Tabela 23: Valores da variação da condutividade elétrica - ΔC ($\mu S/cm$) nos vinhos tintos

	T	AM	R	TF	AT	ATF
V1	24,6 \pm 0,4	18,4 \pm 0,5	17,7 \pm 0,8	27,7 \pm 1,6	25,8 \pm 2,2	21,1 \pm 1,1
V2	23,8 \pm 0,1	17,5 \pm 2,4	20,3 \pm 0,1	21,1 \pm 2,8	27,7 \pm 0,4	19,0 \pm 3,0
V3	31,9 \pm 7,1	18,2 \pm 0,6	15,3 \pm 0,9	21,2 \pm 1,3	27,7 \pm 0,4	24,6 \pm 0,6
V4	25,7 \pm 0,4	16,1 \pm 0,5	17,7 \pm 1,4	24,4 \pm 2,1	27,4 \pm 0,6	21,8 \pm 1,0

Legenda: **V1** (vinho 1); **V2** (vinho 2); **V3** (vinho 3); **V4** (vinho 4); **T** (vinho testemunha); **AM** (vinho testemunha sujeito a tratamento com ácido metatartárico); **R** (vinho testemunha loteado com vinho tratado por resinas de troca iónica); **TF** (vinho testemunha sujeito a tratamento por frio); **AT** (vinho testemunha adicionado de ácido tartárico); **ATF** (vinho testemunha adicionado de ácido tartárico e sujeito ao tratamento por frio).

Tabela 24: Valores da variação da condutividade elétrica - ΔC ($\mu S/cm$) nos vinhos brancos

	T	AM	R	TF	AT	ATF
V5	24,9 \pm 0,7	13,0 \pm 0,6	27,5 \pm 0,6	9,6 \pm 2,3	33,1 \pm 1,8	8,9 \pm 0,4
V6	21,5 \pm 0,6	9,35 \pm 0,2	14,6 \pm 2,1	7,0 \pm 1,3	32,6 \pm 3,3	6,3 \pm 0,3

Legenda: **V5** (vinho 5); **V6** (vinho 6); **T** (vinho testemunha); **AM** (vinho testemunha sujeito a tratamento com ácido metatartárico); **R** (vinho testemunha loteado com vinho tratado por resinas de troca iónica); **TF** (vinho testemunha sujeito a tratamento por frio); **AT** (vinho testemunha adicionado de ácido tartárico); **ATF** (vinho testemunha adicionado de ácido tartárico e sujeito ao tratamento por frio).

No que respeita à avaliação da estabilidade tartárica por este método, e segundo Couto (2008), os vinhos consideram-se instáveis quando $\Delta C (\mu S) > 20$. Assim, podemos concluir que:

- Todas as amostras testemunha se encontravam instáveis antes dos tratamentos;
- A adição de ácido metatartárico conduziu a vinhos estáveis em todos os casos;
- O tratamento por resinas de troca catiónica conduziu a vinhos estáveis, à exceção do vinho 5 (V5), facto que pode ser justificado pela mais baixa percentagem (10%) de vinho tratado utilizada, comparativamente aos outros lotes (V1, V3 e V4 – 15%; V2 – 12,5% e V6 – 15%). Neste caso o tratamento pelo frio conduziu a um vinho bastante mais estável do que o tratamento pela resina.
- O tratamento por frio conduziu a vinhos estáveis no caso dos vinhos brancos, mas nos vinhos tintos conduziu a vinhos considerados instáveis, embora em dois dos ensaios (V2 e V3) o grau de instabilidade seja menor do que nos restantes ensaios. Confirma-se deste modo que a estabilização tartárica por frio nem sempre conduz a vinhos estáveis (Ribéreau-Gayon *et al.*, (1998) necessitando por vezes ser complementada com outros tratamentos. Na vertente B dos ensaios e nos vinhos tintos, apenas o V2 se pode considerar estável. Já para os vinhos brancos esta técnica (estabilização pelo frio) resultou em vinhos considerados estáveis.

Para melhor visualização do atrás exposto, apresentam-se graficamente (Figura 17 e Figura 18) e os resultados dos testes de minicontato em que a linha azul horizontal delimita a fronteira entre a estabilidade ($\leq 20 \mu S/cm$) e a instabilidade dos vinhos ($> 20 \mu S/cm$):

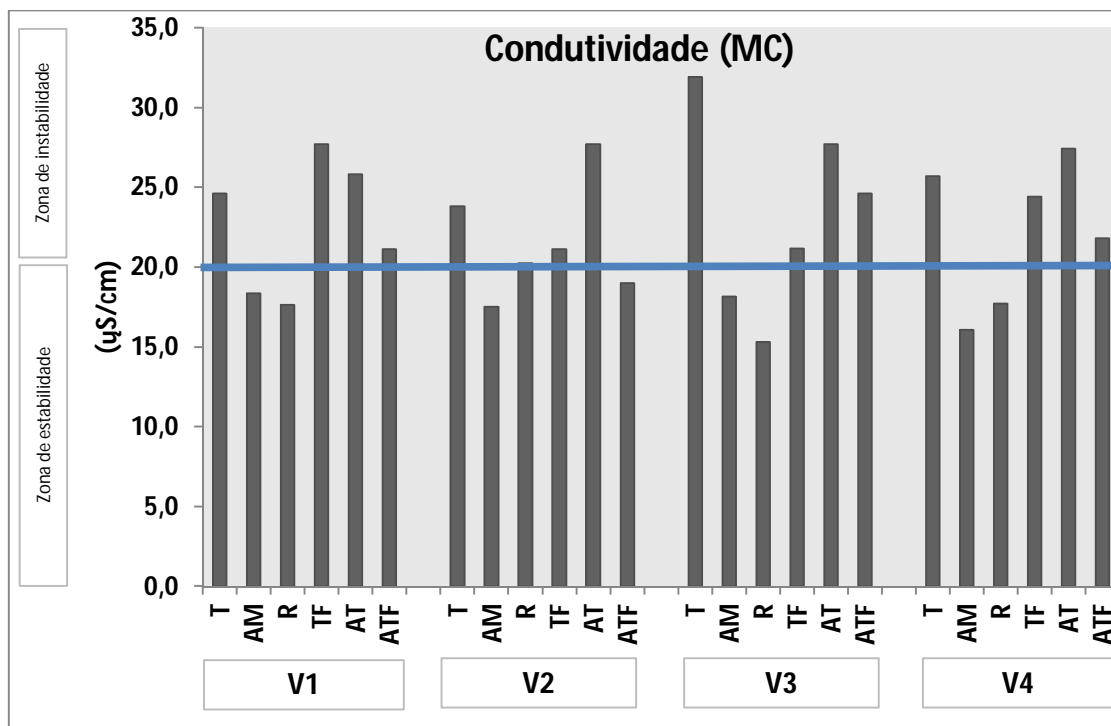


Figura 17: Resultados da estabilização tartárica pelo teste de minicontato nos vinhos tintos ($\Delta \mu\text{S/cm}$)

Legenda: **V1** (vinho 1); **V2** (vinho 2); **V3** (vinho 3); **V4** (vinho 4); **T** (vinho testemunha); **AM** (vinho testemunha sujeito a tratamento com ácido metatartárico); **R** (vinho testemunha loteado com vinho tratado por resinas de troca iónica); **TF** (vinho testemunha sujeito a tratamento por frio); **AT** (vinho testemunha adicionado de ácido tartárico); **ATF** (vinho testemunha adicionado de ácido tartárico e sujeito ao tratamento por frio).

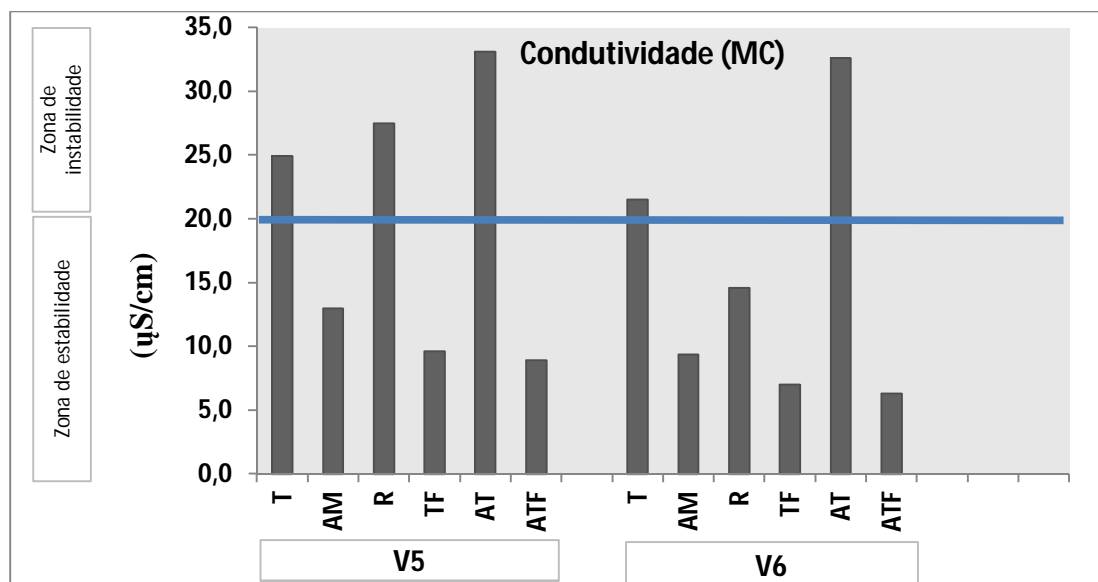


Figura 18: Resultados da estabilização tartárica pelo teste de minicontato nos vinhos brancos ($\mu\text{S/cm}$)

Legenda: **V5** (vinho 5); **V6** (vinho 6); **T** (vinho testemunha); **AM** (vinho testemunha sujeito a tratamento com ácido metatartárico); **R** (vinho testemunha loteado com vinho tratado por resinas de troca iónica); **TF** (vinho testemunha sujeito a tratamento por frio); **AT** (vinho testemunha adicionado de ácido tartárico); **ATF** (vinho testemunha adicionado de ácido tartárico e sujeito ao tratamento por frio).

3.1.8.2. Temperatura de saturação

Como já foi referido, a temperatura de saturação corresponde à temperatura mínima à qual o vinho se encontra saturado em KHT, ou seja é a menor temperatura a que um vinho é capaz de dissolver este composto. Assim, quanto mais KHT for possível dissolver à mais baixa temperatura, menos sobressaturado se encontra o vinho e consequentemente mais estável.

Neste teste, a temperatura é utilizada como um meio de prever a estabilidade tartárica de um vinho, com base na solubilização do seu sal e não na sua cristalização. Para Maujean *et al.* (1985), um vinho branco considera-se estável se a T_{sat} for inferior a 15 °C e para Cameira-dos-Santos *et al.* (2002) a estabilidade de um vinho tinto é garantida se este apresentar $T_{\text{sat}} \leq 22$ °C.

As Tabelas 25 e 26 mostram os valores da temperatura de saturação encontrados para os vinhos ensaiados e respetivos tratamentos:

Tabela 25: Valores da temperatura de saturação (°C) nos vinhos tintos

	T	AM	R	TF	AT	ATF
V1	24,6 ± 2,4	7,7 ± 0,1	29,3 ± 0,5	23,4 ± 0,0	> 36	23,1 ± 0,1
V2	29,0 ± 0,1	28,5 ± 1,5	28,8 ± 0,2	21,4 ± 1,5	> 36	21,4 ± 1,5
V3	28,6 ± 0,2	31,2 ± 0,6	26,9 ± 0,5	24,6 ± 0,1	> 36	22,8 ± 0,2
V4	30,5 ± 1,4	31,8 ± 0,2	31,2 ± 0,4	17,8 ± 0,9	> 36	23,8 ± 1,3

Legenda: **V1** (vinho 1); **V2** (vinho 2); **V3** (vinho 3); **V4** (vinho 4); **T** (vinho testemunha); **AM** (vinho testemunha sujeito a tratamento com ácido metatartárico); **R** (vinho testemunha loteado com vinho tratado por resinas de troca iónica); **TF** (vinho testemunha sujeito a tratamento por frio); **AT** (vinho testemunha adicionado de ácido tartárico); **ATF** (vinho testemunha adicionado de ácido tartárico e sujeito ao tratamento por frio).

Tabela 26: Valores da temperatura de saturação (°C) nos vinhos brancos

	T	AM	R	TF	AT	ATF
V5	26,0 ± 0,1	22,5 ± 1,3	23,8 ± 0,2	11,5 ± 1,1	29,1 ± 0,1	8,2 ± 1,5
V6	24,4 ± 0,2	6,9 ± 1,7	22,2 ± 0,2	8,5 ± 1,7	26,6 ± 0,1	8,1 ± 1,1

Legenda: **V5** (vinho 5); **V6** (vinho 6); **T** (vinho testemunha); **AM** (vinho testemunha sujeito a tratamento com ácido metatartárico); **R** (vinho testemunha loteado com vinho tratado por resinas de troca iónica); **TF** (vinho testemunha sujeito a tratamento por frio); **AT** (vinho testemunha adicionado de ácido tartárico); **ATF** (vinho testemunha adicionado de ácido tartárico e sujeito ao tratamento por frio).

Pela análise dos resultados apresentados e tendo em conta os limites acima referidos podemos dizer que:

- Para os vinhos tintos apenas V1 (AM), V2 (TF) e V4 (TF) poderiam ser considerados estáveis, por apresentarem $T_{\text{sat}} \leq 22 \text{ }^{\circ}\text{C}$.
- Já para os vinhos brancos, os ensaios estabilizados pelo frio e em ambas as vertentes, deram origem a vinhos estáveis. Nos outros tratamentos apenas em V6 (AM) se conseguiu a estabilidade.

Quando os vinhos são colocados a temperaturas inferiores à sua T_{sat} , encontram-se em condições instáveis, porém a precipitação de ácido tartárico pode não acontecer (Cameira dos Santos *et al.*, 2002). Poderá ser este o facto que justifica que os vinhos dos ensaios R e AM, embora apresentando genericamente os valores de T_{sat} mais elevados possam ser considerados estáveis no teste de minicontato, uma vez que em ambos os casos não há risco de haver precipitação, no primeiro caso, teoricamente por ausência de catiões necessários à precipitação, e no segundo caso pela presença de um inibidor de cristalização.

Estes resultados não apresentam coerência entre si nem tão pouco com os anteriores apresentados pelo teste de minicontato. De referir que um fator de influência nos resultados obtidos poderá ser a diferença de fundamento de cada um dos métodos, uma vez que o teste de minicontato tem como base o fenómeno de cristalização dos sais, e o teste de Wurdig ou da Temperatura de saturação baseia-se no fenómeno de solubilização.

CONCLUSÕES

Pelo exposto, podemos concluir, que:

No que diz respeito à estabilidade tartárica, objetivo primordial deste estudo, e considerando apenas os resultados do teste de minicontato,

- A aplicação de ácido metatartárico deu origem a vinhos tartaricamente estáveis contudo, como é conhecido e comprovado, não sendo um produto estável pode reverter-se novamente em ácido tartárico. Por este facto a estabilidade dos vinhos onde é aplicado não é garantida ao longo do tempo, podendo ficar comprometida após o enchimento.
- A utilização do processo estático de estabilização pelo frio (14 dias a - 4 °C) não deu origem a vinhos tintos estáveis, o que pode dever-se ao tempo nas condições de baixa temperatura ter sido insuficiente, uma vez que o processo de cristalização espontânea é lento, incerto e inseguro (Ribéreau-Gayon *et al.*, 1998), ou à existência de teores elevados de colóides protetores. Nos vinhos brancos sujeitos ao mesmo processo conseguiu-se alcançar a estabilidade tartárica.
- A aplicação de frio é uma técnica que apesar de originar uma diminuição dos teores de ácido tartárico, nem sempre conduz a vinhos estáveis. Para além disso tem custos muito significativos na vertente energética, utilização de cristais de THK, equipamentos, armazenamento e ao nível ambiental.
- A utilização de resinas de troca catiónica para estabilização tartárica conduziu a vinhos estáveis tartaricamente na maioria dos casos, isto dependendo da percentagem de vinho tratado adicionada, fator aparentemente condicionante.
- De todos os ensaios, o lote que foi elaborado com a mais baixa percentagem de vinho tratado (10 %), foi onde não se atingiu a estabilidade tartárica, pelo que se pode concluir que a percentagem de vinho tratado influencia a sua estabilidade tartárica, devido à quantidade de cationes nele existente no meio.

Dos resultados obtidos na avaliação dos restantes parâmetros analisados podemos dizer que:

- O tratamento por resinas de troca catiónica provocou alterações ao nível do pH e acidez total em todos os casos, ocorrendo uma diminuição do primeiro e consequente aumento da segunda, facto que se pode considerar vantajoso em vinhos de baixa acidez e pH elevado.
- Nos vinhos tintos, em comparação com as testemunhas, esta técnica não provocou alterações significativas na sua composição fenólica mas influenciou

positivamente a cor, tendo havido uma diminuição da tonalidade e aumento da intensidade, o que fez com que os vinhos ficassem com uma cor mais viva, devido à ação do pH na estrutura das antocianas.

- Nos vinhos brancos tratados por resinas houve uma diminuição dos compostos fenólicos, possivelmente porque ficaram retidos na matriz da resina, o que associado ao abaixamento do pH pode ser visto como um fator positivo de proteção contra a oxidação. No tratamento pelo frio essa diminuição foi ainda mais acentuada possivelmente devido a precipitação.
- O teor de antocianas dos vinhos tintos diminuiu significativamente nos vinhos tratados pelo frio. Os vinhos tratados por resinas não apresentaram resultados conclusivos.
- Como era esperado, cálcio e potássio diminuíram significativamente nos vinhos tratados por resinas, tendo também havido diminuição nos vinhos tratados por frio.

Considerações finais

O Tratamento de vinhos através de resinas de permuta catiónica em ciclo ácido pode ser considerado uma metodologia interessante e vantajosa a variados níveis.

Para além da estabilidade tartárica, provoca uma diminuição do pH dos vinhos e consequente aumento da acidez total, fatores importantes para a estabilidade microbiológica e conservação dos mesmos. De considerar ainda nesta vertente que as alterações fomentadas nos vinhos devido ao aumento considerável da acidez total e abaixamento do pH podem ser uma mais-valia importante em regiões quentes como o Alentejo, onde as uvas têm acidez baixa e um pH alto. Este facto origina naturalmente vinhos com estas características, comprometendo a qualidade organolética, principalmente nos vinhos brancos, que se requerem mais ácidos, particularidade que lhes transmite frescura.

Numa perspetiva otimista do processamento do vinho, a acidificação com ácido tartárico poderia ser evitada e substituída por um processo desta natureza, que simultaneamente corrige a acidez e estabiliza tartaricamente.

Se abordarmos a vertente económica poderemos também vislumbrar redução de custos na utilização de ácido tartárico para a mesma finalidade (correção do pH), assim como diminuição dos custos energéticos e de impacto ambiental.

Perante isto podemos assegurar que a tecnologia de troca iónica utilizando resinas na forma de hidrogénio é um processo eficiente para a estabilização dos vinhos, com diminuição do pH e aumento da acidez total, sem afetar negativamente a qualidade e a genuinidade do mesmo. É uma técnica vantajosa comparativamente com a

estabilização pelo frio, principalmente em termos de menores ou similares investimentos, mas com resultados de estabilização tartárica maioritariamente garantidos, desde que a percentagem de vino tratado seja a adequada.

Sugestões de melhoria e complemento ao estudo

Para valorizar este trabalho seria de interesse a realização de investigação em diversos pontos não abordados, como:

- Comparação de custos dos três tratamentos e possíveis mais-valias na redução da utilização de ácido tartárico, composto que como sabemos cada vez se encontra mais valorizado economicamente devido à escassez de matéria-prima.
- Dada a incoerência de resultados entre os dois testes de determinação da estabilidade tartárica, seria vantajoso perceber o porquê dessa incoerência. Como já referido poderá dever-se à diferença de fundamento de cada um dos métodos, uma vez que o teste de minicontato tem como base o fenómeno de cristalização dos sais, e o teste de Wurdig ou da Temperatura de saturação baseia-se no fenómeno de solubilização. Fica desta constatação a nota de sugestão de investigação desta incoerência para futuros estudos.
- Investigação sobre a estabilidade dos vinhos em relação ao TCa.
- Outro aspeto deveras importante para solidificar o sucesso do tratamento por resinas de troca catiónica é a avaliação do impacto organolético causado nos vinhos tratados por esta técnica.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Abgueuen, O. & Boulton, R. (1993). The Crystallization Kinetics of Calcium Tartrate from Model Solutions and Wines. *American Journal of Enology and Viticulture*, **44**: 65-75.
- Abrams, I.M. & Millar, J.R. (1997). A history of the origin and development of macroporous ion-exchange resins. *Reactive & Functional Polymers*, **35**, 7-22.
- Andrade, M. (2012). *Estabilização Tartárica de Vinhos Tintos por Combinação de Nanofiltração e Permuta Catiônica*. Tese de Mestrado em Ciência e Tecnologia do Vinho. Escola Superior de Biotecnologia. Universidade Católica Portuguesa. Porto.
- Berg, H.W. & Keefer, R.M. (1958). Analytical Determination of tartrate stability in wine I. Potassium bitartrate. *American Journal of Enology and Viticulture*, **10**, 105-109.
- Berg, H.W. & Keefer, R.M. (1959). Analytical Determination of tartrate stability in wine II. Calcium tartrate. *American Journal of Enology and Viticulture*, **9**, 180-193.
- Blouin, J. (1982). Les techniques de stabilisation tartrique des vins par le froid. *Connaissance de la Vigne et du Vin*, **16**, 63-77.
- Blouin, J., Guimberteau, G., & Auduit, P. (1979). Prevention des précipitations tartriques dans les vins para le procède par contact. *Connaissance de la Vigne et du Vin*, 13(2), 140e169.
- Boulton, R. (1982). La cinétique de la précipitation du bitartrate de potassium des vins. *Revue Française d'oenologie*, **87** (3), 97-100.
- Cavallucci, D.A. (2006). *Check Stab Alfa 2006 Thunder - Use and Upkeep Guide*. DeltaAcque. Florença.
- Caputi, M.A. (1994). Résines Echangeuses d'Ions Cations. *Feuillet Vert de l'OIV*, 980.
- Clark, J.P., Fugelsang, K.C. & Gump, B.H. (1988). Factors Affecting Induced Calcium Tartrate Precipitation from wine. *American Journal of Enology and Viticulture*, **39**, 155-161.
- Codex Enológico Internacional. (Oeno 43/2000). (2000), Resinas Permutadoras de catiões).
- Codex Enologique International (2011). Organisation Internationale de la vigne et du vin. Paris

- Colagrande, O. (2002). Stabilità chimico-fisica del vini. *Industrie delle Bevande*, **XXXI**, 238-250.
- Correa-Gorospe, I. & Rodriguez-Clemente, R. (1991). Estudio de la influencia de la sobresaturacion en la precipitacion del bitartarato potassico en soluciones hidroalcoholicas. *Anales de Quimica*, 8, 435–438.
- Cottureau, P. (1993) Stabilisation tartrique des vins du beaujolais par électrodialyse. *Revue Œnologues*, **695**, 43-46
- Couto, M.S., (2008). *Determinação da Estabilidade Tartárica em Vinhos Tintos – Validação de Um Método Instrumental*. Instituto Politécnico de Beja. Escola Superior Agrária. Beja.
- Curvelo-Garcia, A.S. (1988). *Controlo de Qualidade dos Vinhos - Química Enológica - Métodos Analíticos*. Instituto da Vinha e do Vinho. Lisboa.
- Dardel, F. & Arden, T. (1989). Echange d'ions. Principes et applications. Rohm and Haas Separation Technologies. Paris.
- Di Stefano, R., Cravero, M.C. & Gentilini, N. (1989). Metodi Per lo Studio del Polifenoli del Vini. *L'enotecnico*, **5**: 83-89.
- Dorfner, K. (1990). Ion Exchangers. De. W. De G. & CO. Berlin.
- Dubourdieu, D. & Moine-Ledoux, V. (2007). Propriedades e Características das Manoproteínas Extraídas das Paredes de Leveduras. Acedido a 15 de Julho de 2014 em: www.infowine.com
- Dunsford, P. & Boulton, R. (1981a). The Kinetics of Potassium Bitartrate Crystallization from Table Wines. I. Effect of Particle size, Particle Surface Area and Agitation. *American Journal of Enology and Viticulture*, 32, 100–105.
- Dunsford, P. & Boulton, R. (1981b). The Kinetics of Potassium Bitartrate Crystallization from Table Wines. II. Effect of Temperature and Cultivar. *American Journal of Enology and Viticulture*, 33, 106–110.
- Enartis, Portugal. (2010). *Cellogum – nova ferramenta para a estabilidade tartárica*. Acedido a 22 de Abril de 2014, em: <http://www.enartis.com.pt/index.cfm?mode=prodotti&id=32>
- Escudier, J.L., Moutounet, M., Barillere, J.M., Bernard, P., Cottureau, P., Audinos, R., et al. (1985). L'Electrodialyse: déminéralisation et désacidification des moûts de raisin fabrication de moûts concentres rectifiés. *Revue Française d'œnologie, cahier scientifique*, **106**, 39-44.

Escudier, J.L., Moutounet, M., Saint-Pierre, B. & Batlle, J.L. (1998). Electrodialyse appliquée a la stabilisation tartrique des vins. *Journal International des Sciences de la Vigne et du Vin*, **32**, 131-137.

Establizaçión Tartárica de Vinos. Sistema Free K⁺. Acedido a 30.04.2014 em: http://www.agrovin.com/agrv/pdf/novedades/Estabilizacion_tartarica_de_vinos-Sistema_FreeK+.pdf.

Fiket, Z., Mikac, N. & Kniewald, G. (2011) Arsenic and Other Trace Elements in Wines of Eastern Croatia. *Food Chemistry*, 126, 941-947.

Flanzy, C. (2003). *Enologia: Fundamentos Científicos y Tecnológicos*. 2ª Edição, AMV Ediciones; Ediciones Mundi Prensa. Madrid.

Garcia-Ruiz, J.M., Alcántara, R. & Martin, J. (1995). Effects of Reutilized potassium bitartrate seeds on the stabilization of dry sherry wine. *American Journal of Enology and Viticulture*, **46**, 525-528.

Garzón, M., (2011). *Estabilização tartárica de vinhos produzidos na Serra Gaúcha através da electrodialise*. Programa de Pós – Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais. Universidade Federal do Rio Grande do Sul – Escola de Engenharia. Porto Alegre. Acedido em <http://www.lume.ufrgs.br/handle/10183/32634> em 6 de Setembro de 2013. Acedido a 6 de Setembro de 2013 em <http://www.lume.ufrgs.br/handle/10183/32634>

Greef, A., Robillard, B., & Toit, W. (2012). Short- and long-term efficiency of carboxymethylcellulose (CMC) to prevent crystal formation in South African wine. *Food Additives & Contaminants: Part A: Chemistry, Analysis, Control, Exposure & Risk Assessment*: 29:9, 1374-1385. Acedido a 6 de Fevereiro de 2013 em: <http://dx.doi.org/10.1080/1944049.2012.694122>

Gerbaud, V., Gabas, N., Laguerie, C., Blouin, J., Vidal, S., Moutounet, M., & Pellerin, P. (1996). Effect of wine polysaccharides on the nucleation of potassium hydrogen tartrate in model solutions. *Transactions of IchemE*, 74, 782–789.

Gerbaud, V., Gabas, N., Blouin, J., & Crachereau, J. C. (2010). Study of wine tartaric acid salt stabilization by addition of carboxymethylcellulose (CMC): comparison with the “protective colloids” effect. *Journal International des Sciences de la Vigne et du Vin*, 44(4), 231-242.

Glories, Y. (1984). La Couleur des Vins Rouges. 1ª partie: Les Équilibres des Anthocyanes et des Tanins. *Connaissance de la Vigne et du Vin*, **18 (3)**: 195-217.

Goertges, S. & Stock, R. (2000). Crystals in wine. Crystal stabilization. And stability control. *Deutsche-weinmagazin*, 2, 24-28.

Gonçalves, F., Cameira dos Santos, P., Barros P., Pinheiro, J.A. & Pinho, M.N. (1999). Application de l'électrodialyse à la stabilisation tartrique de vin de Porto. Comparaison avec le procédé de froid par stabulation longue. *In: 6^{ème} Symposium International d'Oenologie, Proceedings*, 535-539. Bordeaux.

Gonçalves, F., Fernandes, C., Santos, P.C. & Pinho, M.N. (2003). Wine Tartaric Stabilization by Electrodialysis and Its Assessment by the Saturation Temperature. *Journal of Food Engineering*, **59**: 229-235.

Gomez, J., Palacios, V., Szekely, P., Veas, R., & Perez, L. (2003). Comparison of Electrodialysis and cold treatment on an industrial scale for tartrate stabilization of Sherry wines. *Journal of Food Engineering*, 58, 373e378.

Gomez, J., Palacios, V.M., Veas, R., & Perez, L. (2003). Prediction of tartrate stability of sherry wines by a conductimetric system with rapid response. *Food Chemistry*, 81, 457e462.

Heredia, F. J., Francia-Aricha, E. M., Rivas-Gonzalo, J. C., Vicario, I. M. & Santos-Buelga, C. (1998). Chromatic characterization of anthocyanins from red grapes-I. pH effect. *Food Chemistry* 63 (4), 491-498.

Hernández, P.; Minués, S., (1997). Uso de resinas de intercambio iónico en enología. Estabilización tartárica. *Revue Française d'oenologie*, 162, 32 – 35. Acedido a 29 de Março de 2014 em: http://www.acenologia.com/AEB/noticia_29.asp

Jimeno, M. C., Jauregui, C., Izuriaga, L., Aguirre, M. F., Vano, L., Bonet, X., Celayeta, G. & Suberviola, J. (2013). Estabilización Tartárica de Vinos Tintos de Navarra por Resinas de Intercambio Catiónico. Análisis físico-químico y organoléptico. *Enovicultura*, **24**: 22-35.

Lasanta, C. & Gómez, J. (2012). Tartrate Stabilization of Wines. *Food Science and Technology*, **28**: 52-59.

Lasanta, C., Caro, I. & Pérez, L. (2013). The Influence of Cations Exchange Treatment on the Final Characteristics of the Red Wines. *Food Chemistry*, **138**: 1072-1078.

López-Cordón, E. (2010). *El papel de las manoproteínas – Elaboración de vinos de calidad*. Acedido a 29 de Maio de 2013 em: <http://www.agrovin.com/agrv/index.php/web/documentacion/articulos>

Lubbers S., Léger B., Charpentier C. & Feuillat M. (1993). Effet colloïde-protecteur d'extraits de parois de levure sur la stabilité tartrique d'une solution hydro alcoolique modèle. *Journal International des Science de la Vigne et du Vin*, **27**, 13-22.

Maujean, A. (1994). Traitement par le froid artificiel des vins en relation avec leur stabilisation vis-à-vis des troubles cristallins tartriques. *In: Les acquisitions récentes dans les traitements physiques du vin. Incidences sur la composition chimique et les caractères organoleptiques des vins.* 81-102. Ed. B. Donèche, Tec & Doc, Lavoisier, Paris.

Maujean, A., Malherbe, V., & Dupont, A. (1984). Traitement par le froid artificiel des vins de Champagne. I. Control des traitements par le froid artificiel des vins de Champagne. Efficacité des traitements selon la nature du collage des vins. *Connaissance de la Vigne et du Vin*, 18, 49e65.

Maujean, A., Sausy, L. & Vallée, D. (1985). Détermination de la sursaturation en bitartrate de potassium d'un vin. Quantification des effets colloïdes-protecteurs. *Revue Française d'Oenologie*, **100**, 39-50.

Maujean, A., Vallée, D. e Sausy, L. (1986). Influence de la granulométrie des cristaux de tartre de contact et des traitements et collages sur la cinétique de cristallisation du bitartrate de potassium dans les vins blancs. *Revue Française d'oenologie*, **104**, 34-41.

Maurel, A. (1992). L'osmose inverse. Principes – état de la technologie. *Revue Française d'oenologie*, **137**, 21-34.

Melero, C.L. (2009). Estudio e Aplicación de Nuevos Procesos para la Mejora de la Elaboración de Vinos Tintos en Zonaas de Clima Cálido. Tesis Doctoral. Departamento de Ingeniería Química y Tecnología de Alimentos. Universidad de Cádiz. Facultad de Ciencias.304p.

Mira, H. (2007). *Influência da Aplicação de Resinas Permutadoras de Iões, PVI-PVP e Proteínas Vegetais nas Características dos Vinhos*. Tese de Doutoramento em Engenharia Agro-Industrial. Instituto Superior de Agronomia. Universidade Técnica de Lisboa. Instituto Superior de Agronomia. 298p.

Mira, H.; Leite, P.; Silva, J.R. & Curvelo-Garcia, A. S. (2004). *Resinas Permutadoras de Iões para Estabilização Tartárica de Vinhos*. Associação Portuguesa de Enologia, **43/44**: 15-24. Acedido a 26 de outubro de 2013 em: <http://hdl.handle.net/10400.15/139>

Minguez, S. (2003). Las Resinas de Intercambio de Uso en Enología. *ACE Revista de Enología*. Acedido a 25 de Outubro de 2013 em: http://www.acenologia.com/ciencia62_02.htm

Minguez, S. & Hernández, P. (1998). Tartaric Stabilization of Red, Rosé and White Wines with L (+)-Calcium Tartrate Crystal Seeding. *American. Journal of Enology and Viticulture*, **49**, nº 2: 177-182.

Moine-Ledoux, V. & Dubourdieu, D. (2002b). Une mannoprotéine à ancre GPI responsable de la stabilisation tartrique des vins. Derniers développements industriels. *Revue Française d'œnologie*, **193**, 32-35

Mourgues, J. (1993). Utilisation des résines échangeuses d'ions. *Revue Œnologues*, **69**, 51-54.

Moutounet, M., Escudier, J.L. & Cottureau, P. (1991). L'électrodialyse, un nouveau procédé de stabilisation. *Viti*, **150**, 82-84.

Moutounet, M., Escudier, J.L., Saint-Pierre, B. & Batlle, J.L. (1994a). Stabilisation tartrique des vins par un procédé d'électrodialyse contrôlée. In: *74^{ème} Assemblée Générale de l'OIV*. Livro de Actas, Vol. 2 – Oenologie, 1-15. Paris.

Moutounet, M., Escudier, J.L. & Saint-Pierre, B. (1994b). L'électrodialyse. Adaptation à la stabilisation tartrique des vins. In: *Les acquisitions récentes dans les traitements physiques du vin. Incidences sur la composition chimique et les caractères organoleptiques des vins*. 103-115. Ed. B. Donèche, Tec & Doc, Lavoisier, Paris.

Moutounet, M., Bouissou, D., Escudier J.L. (2010). Effets de Traitement de Stabilisation Tartrique de Vins Rouges par Une Gomme de Cellulose (Carboxymethylcellulose). *www.infowine.com – Revue Internet de Viticulture et Oenologie*, **6/2**. Acedido a 23 de novembro em: <http://techniloire.net/documents/124963587/CMC%20sur%20rouges.pdf>

NP 2139:1987 (Ed. 1). *Bebidas Alcoólicas e Espirituosas. Determinação do Teor de Acidez Total*. Instituto Português da Qualidade.

NP 2233:1988 (Ed 1). *Bebidas Alcoólicas e Espirituosas. Determinação do Teor de Açúcares Redutores*. Método de Luff – Schoorl. Instituto Português da Qualidade.

Nunes, M. (2011). *A Eletrodialise na Estabilidade Tartárica dos Vinhos. Comparação com o Método Clássico*. Dissertação de Mestrado em Viticultura e Enologia. Instituto Superior de Agronomia/Faculdade de Ciências. Universidade do Porto. Acedido a 8 de outubro de 2013, em: <http://hdl.handle.net/10400.5/4162>

OIV (2000). *Résolution OENO 43/2000: Résines échangeuses de cations*. Organisation Internationale de la Vigne et du Vin. Paris.

OIV (2012). *Résolution OENO 443/2012: Acidificación por Tratamiento con Intercambiador de Cationes – Vino*. Organisation Internationale de la Vigne et du Vin. Paris.

OIV (2014). *Codex Enológico Internacional*. Acedido a 20 de Novembro de 2014 em: file:///C:/Users/msimoes/Downloads/CODEX_2014_EN.pdf

OIV (2012). *Compendium of International Methods of Wine and Must Analysis*. Ed. 2012, vol. 2. International Organization of Vine and Wine. Paris.

Palacios, V.M., Caro, I. & Pérez, L. (2001b). Application of ion exchange techniques to industrial process of must acidification. *Separation and Purification Methods*, **30**, 143-156.

Paulino, A.I.S., (2013). *Estudo da Aplicação de Carboximetilcelulose em Vinhos Brancos e Rosados*. Dissertação de Mestrado em Engenharia Alimentar. Instituto Politécnico de Beja. Escola Superior Agrária. Beja. 86 p.

Piracci, A. & Garofo, A. (1990). Impreviste acquisizione sulle dimensioni molecolari di colloidi del vino che inibiscono la precipitazione del bitartrato di potassio. *Revue Française d'œnologie*, **43**, 59-53.

Postel, W. (1983). La solubilité et la cinétique de cristallisation du tartrate de calcium dans le vin. *Bull. O.I.V.*, **629-630**, 554-568.

Regulamento de execução (UE) N° 144/2013 da Comissão de 19 de fevereiro de 2013 que altera o Regulamento (CE) n° 606/2009, no que respeita a determinadas práticas enológicas e às restrições que lhes são aplicáveis, bem como o Regulamento (CE) n° 436/2009, no que respeita à inscrição dessas práticas nos documentos que acompanham o transporte dos produtos vitivinícolas e aos registos a manter no setor vitivinícola. Jornal Oficial da União Europeia. Acedido em 15 Março de 2014 em: http://www.ivv.min-agricultura.pt/np4/regulamentacao?newsId=5342&fileName=Reg_144_2013.pdf

Regulamento de execução (UE) n° 315/2012 da Comissão, de 12 de abril de 2012. Altera o Regulamento (CE) n° 606/2009 que estabelece regras de execução do Regulamento (CE) n° 479/2008 do Conselho no que respeita às categorias de produtos vitivinícolas, às práticas enológicas e às restrições que lhes são aplicáveis. Jornal Oficial da União Europeia. Acedido a 29 de Novembro de 2013 em: <https://www.idvp.pt/pt/docs/legislacao/386.pdf>

Regulamento (CE) N° 479/2008 do Conselho, de 29 de Abril de 2008. Estabelece a organização comum do mercado vitivinícola, que altera os Regulamentos (CE) n° 1493/1999, (CE) n° 1782/2003, (CE) n° 1290/2005 e (CE) n° 3/2008 e que revoga os Regulamentos (CEE) n° 2392/86 e (CE) n° 1493/1999. Jornal Oficial da União Europeia. Acedido em 29 de Novembro de 2013 em: http://www.draplvt.min-agricultura.pt/documentos/legislacao/apoios/novo_regime_vinhas/20080429_reg_ce_479.pdf

Regulamento (CE) N° 606/2009 da Comissão, de 10 de Julho de 2009. Estabelece regras de execução do Regulamento (CE) n° 479/2008 do Conselho no que respeita às

categorias de produtos vitivinícolas, às práticas enológicas e às restrições que lhes são aplicáveis. Jornal Oficial da União Europeia.

Regulamento (CE) N° 1622/2000 da Comissão, de 24 de Julho de 2000. Estabelece determinadas normas de execução do Regulamento (CE) n° 1493/1999, que estabelece a organização comum do mercado vitivinícola, e constitui um código comunitário das práticas e tratamentos enológicos. Jornal Oficial da União Europeia.

http://www.cvrdao.pt/images/documentos/legis_19.pdf

Regulamento (CE) N° 1935/2004 do parlamento europeu e do conselho, de 27 de Outubro de 2004 - Relativo aos materiais e objetos destinados a entrar em contacto com os alimentos e que revoga as Diretivas 80/590/CEE e 89/109/CEE. Jornal Oficial da União Europeia. Acedido a 29 de Novembro de 2013 em:

<http://www.ivdp.pt/pt/docs/legislacao/262.pdf>

Regulamento (CEE) N.º 2676/90. Métodos de Análise Comunitários Aplicáveis no Sector do Vinho (1990). Jornal Oficial da União Europeia.

Resinas en Enología. Aprobada la acidificación mediante intercambiador de cationes. Acedido em 18 de Março de 2014 em: http://www.acenologia.com/aeb/noticia_44.asp

Resolución OIV-OENO 442 (2012). Acidificación por tratamiento con intercambiador de cationes – mosto. Acedido a 18 de Março de 2014 em:

http://www.acenologia.com/aeb/pdf/OIV-OENO_442-2012.pdf

Resolución OIV-OENO 443 (2012). Acidificación por tratamiento con intercambiador de cationes – vino. Acedido a 18 de Março de 2014 em:

http://www.acenologia.com/aeb/pdf/OIV-OENO_443-2012.pdf

Ribéreau-Gayon, J. & Peynaud, E. (1966). *Traité d'œnologie*. Tome II. Ed. Librairie. Polytechnique CH. Beranger.

Ribéreau-Gayon, J., Peynaud, E., Ribéreau-Gayon, P. & Sudraud, P. (1977). Traitements divers - Possibilité de stabilisation des vins par les échangeurs d'ions. *In: Traité d'Oenologie, Sciences et techniques du vin* - Tome 4. Ed. Dunod, Paris.

Ribéreau-Gayon P., Glories Y., Maujean A. & Dubourdieu, D. (1998). *Traité d'oenologie: Tome 2, Chimie du Vin, Stabilisation et Traitement*. Dunod, Paris. 519p.

Ribéreau – Gayon, P., Glories, Y., Maujean, A. & Dubourdieu, D. (2006). *Handbook of Enology – Volume 2 – The Chemistry of Wine – Stabilization and Treatments*. 2ª Edição. John Wiley & Sons, Ltd. Inglaterra.

Ripa, J.S., Mendoza, M.C., Martinez, N., Echeverría, C., Aguirre Lopez, L., Diestro, M., Vano, L., Betet, X. & Escudero, G. (2013). *Estabilización Tartárica de Vinos Tintos de Navarra por Resinas de Intercambio Catiónico (RIC) - Análisis Físico-químico e*

Organoléptico. Acedido a 19 de novembro de 2013 em: <http://www.navarra.es/NR/rdonlyres/83D1771D-58D6-4350-B510-EC8541886C8C/258686/1F5B1AD7.pdf>

Riponi, C., Nauleau, F., Amati, A., Arfelli, G. & Castellari, M. (1992). L'électrodialyse. 2. Essais de stabilisation tartrique des vins au moyen de l'électrodialyse. *Revue Française d'œnologie*, **137**, 59-63.

Rodriguez-Clemente, R., Correa-Gorospe, I. & De Castro, J.J. (1990). A new method for the stabilization of wines with respect to the potassium bitartrate precipitation. *American Journal of Enology and Viticulture*, **41**, 16-20.

Salgues, M., Heitz, F. & Bidan, P. (1982). Reflexión sur la cristallisation du tartre des vins. *Bull. Organisation Internationale de la Vigne et du Vin*, **55**, 229-238.

Salgues, M. & Bidan, P. (1988). Los agentes de clarificación y de estabilización de las bebidas. In: *Aditivos y auxiliares de fabricación en las industrias alimentares* (pp. 383-399). Ed. Acribia. Madrid.

Santos, P.C. (2008). *O princípio da Eletrodialise – Fundamentos e Aplicações em Enologia*. Acedido a 24 de Outubro de 2013, em: <http://www.docstoc.com/docs/55403810/O-princ%C3%ADpio-da-electrodi%C3%A1lise-%C3%A2%E2%82%AC%E2%80%9C-fundamentos-e-aplica%C3%A7%C3%20B5es-em>

Santos, P.C., (2011) Métodos de Estabilização Tartárica de Vinhos e Avaliação da Sua Eficácia. *Agrorrrural – Contributos Científicos*. Acedido a 14 de Agosto de 2014, em: http://scholar.google.pt/scholar?q=estabiliza%C3%A7%C3%A3o+tartarica+por+resinas&btnG=&hl=pt-PT&as_sdt=0%2C5

Santos, P.C., Pereira, O.M., Gonçalves, F., Simões, J. T. e Pinho, M.N. (2000). Ensaio de Estabilização Tartárica em Vinhos Portugueses: Estudo Comparativo da Eletrodialise e de Um Método Tradicional. *Ciência e Técnica Vitícola*, **15 (2)**: 95-108. Acedido a 23 de novembro de 2013 em: <http://www.scielo.oces.mctes.pt/pdf/ctv/v15n2/v15n2a04.pdf>

Santos, P.C., Gonçalves, F. & Pinho, M.N. (2002). Optimisation of the Method for Determination of the Temperature of Saturation in Wines. *Analytica Chimica Acta*, **458**: 257-261

Simões, M., Catarino, S., Cabrita, M.J., (2013). A Estabilização Tartárica de Vinhos. *Livros de Atas do 9º Simpósio de Vitivinicultura do Alentejo*. Évora. 1º Volume. pp. 93-100.

- Soares, P.A.M.H., Geraldès, V., Fernandes, C., Santos, P.C. & Pinho, M.N. (2009). Wine Tartaric Stabilization by Electrodialysis: Prediction of Required Deionization Degree. *American Journal of Enology and Viticulture*, **60**: 183-188.
- Strathman, H. (1986). Electrodialysis. In P. M. Bungay, H. K. Lonsdale, & M. N. Pinho (Eds.), *Synthetic Membranes: Science, Engineering and Applications*. NATO Asi Series C Mathematics and Chemical Science. Reidel Publishing Company.
- Sudraud, P. (1958). Interpretation des Courbes D'absorption des Vins Rouges. *Annales de technologie agricole*, **7** (2): 203-208.
- Usseglio-Tomasset, L., Bossia, P.D., Delfini, C., & Ciolfi, G. (1980). I vini Recioto e Amarone della Valpolicella. *Vini d'Italia*, **125**, 85-97.
- Usseglio-Tomasset, L., Ubigli, M. & Barbero, L. (1992). L'état de sursaturation des vins en tartrate acide de potassium. *Bull. Organisation Internationale de la Vigne et du Vin*, **65** (739-740), 703-719.
- Vásquez-Garzón, M.L., Bonotto, G., Marder, L., Ferreira, J.Z. e & Bernardes, A.M. (2010). Transport Properties of Tartrate Ions Through an Anion-exchange Membrane. *Desalination*, **263**: 18-121.
- Vernhet, A., Dupre, K., Boulange-Petermann, L., Cheynier, V., Pellerin, P. e Moutounet, M. (1999a). Composition of tartrate precipitates deposited on stainless steel tanks during the cold stabilization of wines: Part I. Whites Wines. *American Journal of Enology and Viticulture*, **50**, 391-397.
- Vernhet, A., Dupre, K., Boulange-Petermann, L., Cheynier, V., Pellerin, P. e Moutounet, M. (1999b). Composition of tartrate precipitates deposited on stainless steel tanks during the cold stabilization of wines: Part II. Red Wines. *American Journal of Enology and Viticulture*, **50**, 398-403.
- Walker, T., Morris, J., Threlfall, R. & Main, G. (2003). Control of Cynthiana wine attributes using ion exchange on different prefermentation treatments. *American Journal of Enology and Viticulture*, **54**, 67-71.
- Weinand, R. & Dedardel, F. (1994). Ion exchange resins and polymeric adsorbents in the beverage industry. pp. 23-42. In: *Les acquisitions récentes dans les traitements physiques du vin. Incidences sur la composition chimique et les caractères organoleptiques des vins*. 23-41. Ed. B. Donèche, Tec & Doc, Lavoisier, Paris.
- Wurdig, G., Muller, T., Friedrich, G. (1982). Méthode pour caractériser la stabilité du vin vis-à-vis du tartre par détermination de la température de saturation. *Bull. Organisation Internationale de la Vigne et du Vin*, **613**, 220-229.

Zoecklein, B.W., Fulgelsang, K.C., Gump, B.H., & Nury, F.S., (1995). Wine Analysis and Production. Ed Chapman&Hall. 612p.

ANEXOS

Anexo I: Ficha técnica do ácido metatartárico *Metavimon*



Metavimon EP 059 Rev.: 30 Fecha: 20/12/13

FICHA TÉCNICA
ESTABILIZANTES



METAVIMON

Ácido metatartárico para inhibición de precipitaciones tartáricas

CARACTERÍSTICAS

Metavimon tiene la propiedad de inhibir la cristalización del bitartrato potásico y del tártrato neutro de calcio.

Actúa inhibiendo la cristalización de las sales de bitartrato potásico y del tártrato de calcio, impidiendo la aproximación de las moléculas de tartratos insolubilizados y, por lo tanto, el crecimiento de los cristales.

Al adicionarse en vino **Metavimon** se hidroliza lentamente, transformándose de nuevo en ácido tartárico y perdiendo gradualmente su actividad.

La eficacia de **Metavimon** depende de la temperatura de conservación del vino tratado. A bajas temperaturas su hidrólisis es más lenta.

Metavimon presenta un elevado índice de esterificación.

APLICACIÓN

Indicado sobre vinos blancos, rosados y tintos tartáricamente inestables, en los que sea necesario evitar las precipitaciones debidas a sales tartáricas.

COMPOSICIÓN

Ácido metatartárico (E-353).

DOSIS

Vino terminado 5 - 10 g/hl

Límite de utilización: 10 g/hl.

MODO DE EMPLEO

Metavimon se utiliza sobre vino clarificado y antes de la última filtración:

Disolver **Metavimon** en 5 veces su peso en agua fría (200 g de **Metavimon** en 1 litro de agua) y añadir al volumen total del vino con suave agitación. Si durante la preparación aparece un fuerte enturbiamiento (elevado índice de esterificación del producto) se recomienda esperar 24 horas para su adición al vino.

Precauciones de trabajo:

El vino a tratar deberá estar exento de proteínas inestables.

No utilizar **Metavimon** en vinos ricos en calcio, que acaben de ser desacidificados con carbonato de calcio, conservados en depósitos de hormigón mal franquados o en recipientes muy tartarizados.

ASPECTO FÍSICO

Granulado blanco a amarillento.

PRESENTACIÓN

Envases de 1 y 25 kg.

PROPIEDADES FÍSICOQUÍMICAS

Índice de esterificación	37,5 - 40
Metales pesados [ppm]	< 10
Plomo [ppm]	< 2
Mercurio [ppm]	< 1
Arsénico [ppm]	< 3

CONSERVACIÓN

Conservar en el envase de origen, en lugar fresco y seco.

REGISTRO: R.G.S.A. 31.00391/CR

Producto conforme con el Codex Ecológico Internacional y el Reglamento CE 606/2009.

Anexo II: Procedimento de utilização e Ficha de segurança *pHStab*

pH-Stab

Estabilizante das
precipitações tartáricas



pH-Stab

pH-Stab permite diminuir os Sais de K e Ca no vinho tornando-o estável do ponto de vista das precipitações tartáricas; a diminuição de íons eletropositivos contribui para diminuir o pH dos vinhos tratados.

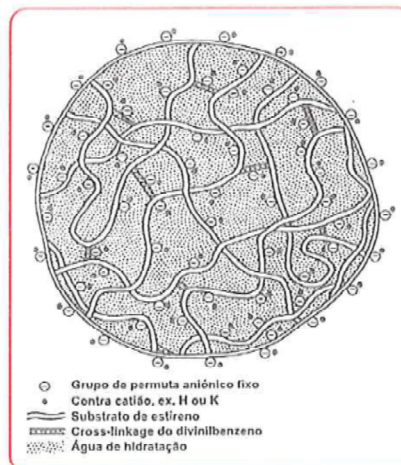
A ação das resinas de permuta iônica baseia o seu funcionamento na alteração das características químico-físicas do vinho através de simples contato.

pH-Stab apresenta-se sob forma de microesferas com diâmetros que variam de 0,3 e 1,2 mm que podem ser utilizadas soltas no interior de um suporte ou em sacos de 7,5 L (5 kg) que permitem a sua reação com o vinho. As esferas também podem ser colocadas diretamente no depósito a tratar, soltas, tendo o cuidado de recuperá-las durante o seu esvaziamento.

pH-Stab é obtido a altas temperaturas (e em % específica para uso enológico) através de um processo de polimerização de Estireno e DVB com grupos ativos sulfônicos, que lhes conferem uma elevada estabilidade químico-física e uma estrutura física em gel que não permite a adsorção de substâncias orgânicas. **pH-Stab** é capaz de permutar reversivelmente os cátions, como K^+ , Ca^{++} , com o íon H^+ .

pH-Stab retém uma quantidade estequiométrica de Sais, depois do que, deve ser regenerado para uma sucessiva utilização; esta operação é efetuada com **ACID+**, ativador higienizante à base de ácido sulfúrico, o qual volta a trazer a resina para a forma ácida.

Após 5 lavagens ácidas de **pH-Stab** deve ser feita uma lavagem alcalina com **ALCA-** (detergente à base de KOH ativado com fosfatos específicos) para remover eventuais estratificações de substância orgânica que podem estar depositadas sobre a superfície das esferas.



De acordo com a legislação

Doses recomendadas:

De 0,5 g/L a 10 g/L, em função do resultado pretendido.

1 g de **pH-Stab** permuta 1,4 meq de íons H^+

Composição:

Resinas catiónicas fortes, em forma de gel, específicas para vinho.

Embalagem:

Sacos de 5 kg (em caixas com 25 kg).
Cód. produto 003400.

Modo de Utilização

pH-Stab pode ser adicionado directamente no vinho, ou através de um suporte ou por recirculação; as doses podem variar de 0,5 g/L a 10 g/L, em função do resultado pretendido. A ação acontece entre 1 - 2 horas após a adição, até um máximo de 12 horas, momento em que os 100% dos iões permutáveis estarão permutados. Se o tratamento não for suficiente podem ser feitas posteriores adições.

Importante

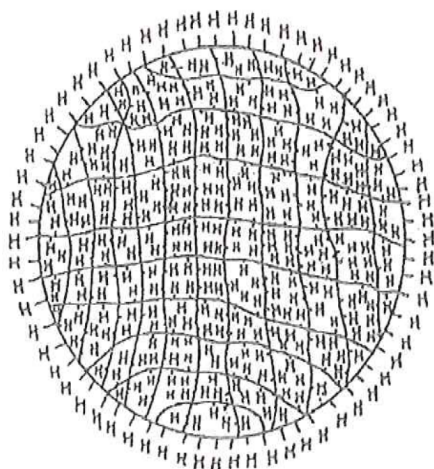
1 g de pH-Stab permuta **1,4 meq de iões H⁺** (meq é a massa, em g, de substância que pode reagir com 1 mol de electrões)

Procedimento de lavagem antes da primeira utilização

Frequência	Fase	Utilizar	Concentração / % água
Após cada utilização	Enxaguamento	Água desmineralizada	2 vezes o volume de pH-Stab
	Regeneração	ACID⁺	em 1,5 do volume da solução total 17,5 % de regenerante
	Lavagem/ enxaguamento	Água desmineralizada	5 vezes o volume de pH-Stab

Procedimento de lavagem após 5 utilizações

Frequência	Fase	Utilizar	Concentração / % água
Após 5 utilizações lavagem alcalina	Enxaguamento	Água desmineralizada	2 vezes o volume de pH-Stab
	Remoção orgânica	ALCA⁻	2 volumes água 6% de detergente
	Lavagem/ enxaguamento	Água desmineralizada	3 volumes pH-Stab
	Regeneração	ACID⁺	Em 1,5 o volume de solução total 17,5% de regenerante
	Lavagem/ enxaguamento	Água desmineralizada	5 vezes o volume de pH-Stab



Estrutura modelo
de uma gota de
resina
de permuta
catiónica
fortemente ácida



pH⁻ stab

Empresa produtora

AEB Spa - Via V. Arici 104 - S. Polo - 25134 Bréscia (Itália)

Tel. +39.030.23071 - fax +39.030.2307281

e-mail: info@aeb-group.com www.aeb-group.com

Redação da Ficha de Segurança:

sds@aeb-group.com

Distribuído em Portugal por:

AEB BIOQUÍMICA PORTUGUESA, S.A.

Pq. Indl. de Colmbrões, Lotes 123/124 - Fragosela - 3500-618 VISEU

Tel. 232.470.350 - Fax 232.479.971

e-mail: aeb.bioquimica@mail.telepac.pt - www.aeb-group.com

Aplicação

Estabilizante para precipitações tartáricas.

Doses recomendadas

de 0,5 g/L a 10 g/L em função do resultado pretendido.

1 g de pH⁻ stab permuta 1,4 meq de iões H⁺.

Embalagem

Sacos de 20 kg. cód. 003405

FICHA DE SEGURANÇA

Data da última revisão (Itália): 23 MAI 2011

Data da última revisão (Portugal): 24 MAI 2011

2 IDENTIFICAÇÃO DOS PERIGOS

O produto não está classificado como perigoso no âmbito da Diretiva europeia 1999/45/CE.

Efeitos adversos: vias primárias de exposição: contato com os olhos e com a pele: o material pode ser irritante para os olhos. O contato prolongado ou repetido com a pele pode causar uma ligeira irritação.

Riscos ambientais: sendo não volátil e insolúvel, não existem riscos para o ar e para a água. O material é considerável estável no solo. Não se observa degradação biológica.

3 COMPOSIÇÃO/INFORMAÇÃO SOBRE OS COMPONENTES (ver também ponto 16)

Resina catiónica ácida forte.

4 PRIMEIROS SOCORROS

4.1 - Inalação: existem poucas probabilidades de inalar o produto; em caso de inalação levar o sinistrado para local aberto; em caso de dificuldade respiratória consultar imediatamente um médico.

4.2 - Pele: lavar com água e sabão. Em caso de irritação, consultar um médico.

4.3 - Olhos: lavar imediatamente os olhos com muita água durante mais de 15 minutos.

Se necessário consultar um médico.

4.4 - Ingestão: não são necessárias intervenções especiais para pequenas quantidades. Em caso de dor no estômago, consultar um médico.

5 MEDIDAS DE COMBATE A INCÊNDIO

5.1 - Meios de extinção adequados: anidrido carbónico, pós.

5.2 - Meios de extinção NÃO adequados: nenhum.

5.3 - Procedimentos especiais de extinção: utilizar máscara respiratória e vestuário de proteção completo.

Manter as pessoas afastadas do fogo e do contra vento. Afastar todas as pessoas cuja presença não é necessária.

5.4 - Outras informações: os produtos perigosos resultantes da combustão são óxidos de enxofre, CO, etc.

6 MEDIDAS A TOMAR EM CASO DE FUGAS ACIDENTAIS (ver também ponto 8)

6.1 - Precauções pessoais, dispositivos de proteção e procedimento em caso de emergência

As resinas podem ser escorregadias. Não pisar a resina derramada, afastar o pessoal e recolher com meios mecânicos.

6.2 - Precauções ambientais. Impedir que a resina derramada atinja a rede de esgotos ou os cursos de água.

Evitar a contaminação de esgotos, águas superficiais e subterrâneas, assim como o solo.

6.3 - Métodos e materiais para a contenção e para a limpeza.

Recolher eventuais perdas com meios mecânicos. O material proveniente da limpeza desta perda deverá ser encaminhado para um Aterro de Resíduos Industriais Banais, conforme Dec.-Lei 321/99 de 11 de Agosto.

6.4 - Referência para outras secções

Para o controlo da exposição e os meios de proteções individuais ver a secção 8.

Para a gestão e a eliminação dos resíduos ver a secção 13.

7 MANUSEAMENTO E ARMAZENAGEM

7.1 - Precauções para a manipulação segura

Utilizar óculos de segurança e óculos de proteção para evitar o contato com os olhos e a pele.

A manipulação das resinas deve ser efetuada em local bem ventilado. Recomenda-se a instalação de

lava-olhos de emergência. Durante a manipulação de resinas prevenir a formação de faíscas e evitar o uso de chamas livres. E finalmente, evitar o contato com substâncias oxidantes e a mistura com outros produtos químicos.

7.2 - Condições para o armazenamento seguro, incluindo eventuais incompatibilidades

Conservar a temperatura ambiente em local fresco, seco e bem ventilado; prevenir o congelamento e a desidratação. Conservar entre 5°C e 35°C. Conservar nas embalagens originais fechadas.

7.3 - Utilização específica: processos de permutação iónica/adsorção.

8 CONTROLO DA EXPOSIÇÃO/PROTEÇÃO INDIVIDUAL

8.1 - Parâmetros de controlo

ACGIH TLV-TWA Não determinado.

8.2 - Controlos da exposição

Se a resina for tratada em locais fechados é necessário providenciar ventilação geral e/ou local.

8.3 - Proteção pessoal

Proteção respiratória: não necessária.

Proteção da pele: luvas de borracha e vestuário de trabalho antiácido.

Proteção dos olhos: óculos de segurança.

9 PROPRIEDADES FÍSICAS E QUÍMICAS

9.1 - Informações sobre propriedades físicas e químicas fundamentais

Aspecto: pérolas esféricas transparentes, castanho claro

Odor: ausente

Densidade relativa 1,25±0,05

Solubilidade: insolúvel em água e em solventes

9.2 - Outras informações

10 ESTABILIDADE E REATIVIDADE

Nas condições de utilização prescritas o produto é estável.

10.1 - Condições a evitar: exposição a temperaturas superiores a 40°C e inferiores a 0°C; desidratação.

10.2 - Incompatibilidade: o contato com substâncias fortemente oxidantes como o ácido nítrico pode provocar reações perigosas

10.3 - Produtos perigosos resultantes da decomposição. Nenhum, salvo por combustão: óxidos de enxofre e monóxido de carbono.

11 INFORMAÇÃO TOXICOLÓGICA

11.1 - Informações sobre os efeitos toxicológicos

Irritação transitória dos olhos e da pele.

12 INFORMAÇÃO ECOLÓGICA

12.1 - Toxicidade e ecotoxicidade

O risco apresentado pelo produto para o ecossistema é pouco ou nulo, evitar as perdas de resina e as dispersões na rede de esgotos e nos cursos de água.

12.2 - Persistência e degradabilidade: Não solúvel, nem volátil; não biodegradável.

13 CONSIDERAÇÕES RELATIVAS À VALORIZAÇÃO/RECUPERAÇÃO/ELIMINAÇÃO

13.1 - Métodos de tratamento dos resíduos

Eventuais resíduos do produto original devem ser geridos, classificados e eliminados como resíduos especiais não perigosos. As resinas utilizadas e/ou desgastadas devem ser reclassificadas como previsto pela normativa vigente e conferidas por empresas autorizadas.

13.2 - Proceder segundo as disposições nacionais e locais vigentes com particular atenção para o Dec.-Lei 92/2006 de 25 de Maio.

14 INFORMAÇÕES RELATIVAS AO TRANSPORTE

ADR/RID (rodoviário/ferroviário): não classificado

IMDG (marítimo): não classificado

ICAO/IATA (aéreo): não classificado

15 INFORMAÇÕES SOBRE REGULAMENTAÇÃO

"Em aplicação das diretivas 1999/45/CE e 2001/60/CE relativas à classificação, embalagem e rotulagem dos preparados perigosos", o preparado não é perigoso.

16 OUTRAS INFORMAÇÕES

16.1 - Texto das frases de risco (ver ponto 3): não pertinente

16.2 - Classificação GHS: não classificado

16.3 - A presente ficha foi redigida pelo Departamento técnico da AEB com base nas informações disponíveis até à data da última revisão. O responsável deve informar, periodicamente, aos trabalhadores sobre os riscos específicos que derivam da utilização deste produto. As informações aqui contidas referem-se somente à preparação indicada e podem não ser válidas se o produto for utilizado de modo impróprio ou em combinação com outros. O conteúdo desta ficha não deve ser interpretado como uma garantia implícita ou explícita.

* Execução das directivas 96/61/CE - 2000/60/CE - 91/156/CEE - 91/689/CEE - 94/62/CE - 84/360/CEE - 2004/35/CE

Redigida de acordo com o anexo II do Regulamento (CE) n. 1907/2006, relativo ao registo, avaliação, autorização e a restrição das substâncias químicas (REACH)

STABYMATIC 500

EQUIPAMENTO PARA A ESTABILIZAÇÃO TARTÁRICA

StabyMatic é um revolucionário equipamento para a estabilização tartárica. O seu funcionamento tem por base a utilização de **pH-Stab** que permite diminuir os sais de K^+ e Ca^{++} no vinho, tornando-o estável.

A diminuição de iões electropositivos contribui para baixar o pH dos vinhos tratados.

As resinas de permuta iónica são obtidas através do processo de polimerização, a altas temperaturas, do estireno e do divinilbenzeno (em % específica para o grupo AEB), com grupos sulfónicos activos que lhes conferem uma elevada estabilidade físico-química e uma estrutura física em forma de gel que não adsorve substâncias orgânicas.



Princípio de funcionamento de **pH-Stab**

A estabilização tartárica através de resinas é obtida pela remoção dos sais minerais com cargas positivas. O líquido passa pelas colunas que contêm **pH-Stab** e ao permutar iões, reduz-lhe a condutividade com consequente abaixamento do pH.

pH-Stab captura os catiões permutando iões H^+ , por consequência, a regeneração deve ser feita com **Acid+**, ativador à base de ácido sulfúrico que restaura a resina para a forma ácida.

pH-Stab

Antes da primeira utilização

As resinas **pH-Stab** devem ser submetidas a um tratamento com **ACID+**.
É o chamado tratamento de activação da resina.

Nesta fase não é necessário submeter as resinas ao tratamento alcalino.

Depois desta primeira operação, o modo de utilização e o procedimento de regeneração são aqueles indicados na respectiva documentação técnica.

Características da água para a REGENERAÇÃO

Para efectuar uma correcta regeneração das resinas de permuta é necessário utilizar água desmineralizada (ou deionizada, ou osmotizada ou destilada) com condutibilidade não superior a 150 micro siemens.

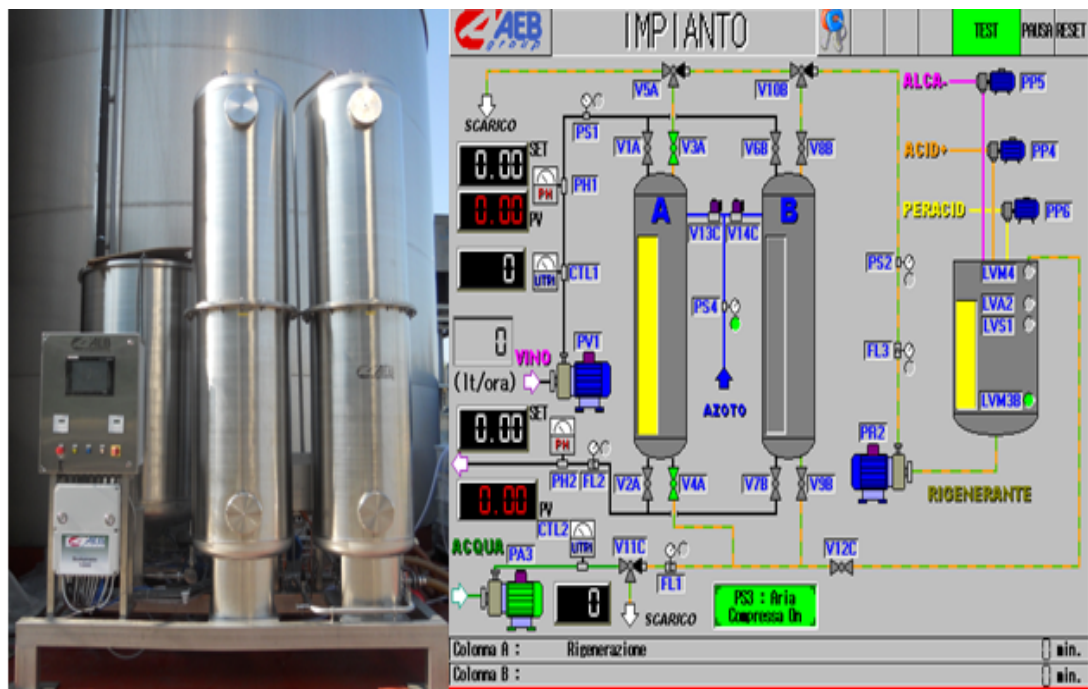
A não utilização de água desmineralizada pode provocar diversos problemas, tanto na fase de regeneração quanto na fase de lavagem final com água, no final da regeneração com **ACID+** :

Com água macia: pode haver uma redução da capacidade de permuta das resinas de 20 a 50% (conforme a dureza inicial da água) e uma passagem potencial de sódio fixado nas resinas durante a fase de lavagem;

Com água dura: pode haver uma redução da capacidade de permuta das resinas de 20 a 50% (conforme a dureza inicial da água).

A água dura, por outro lado, poderá ser origem de problemas também na fase de higienização e de lavagem com **ALCA-** devido à precipitação dos compostos alcalinos do cálcio (e de outros cátions) presentes na água, com formação de camadas que entopem os poros.

Equipamento *StabyMatic* 500



Adapatdo de *Presentazione StabyMatic 500 - AEB pdf*

Anexo IV: Características técnicas do equipamento *StabyMatic 500*

Componente	Características
Resinas	- Catiónicas (<i>pH-Stab</i>)
Estrutura do equipamento	- Tubular em aço inox com pés fixos
Material	Aço inox 316
Colunas	- 2 (duas). Capacidade para 250 kg de resina (cada). Possibilitando o acesso (inspeção) na parte superior ou inferior, flangeadas centralmente, equipadas com válvula de segurança à pressão mecânica e difusores. - Dimensões 1600x2300x3000
Depósito de preparação dos regenerantes	- 1 (um), de 900 litros, com cobertura em PVC transparente
Boias de:	- Descarga total - Nivel máximo - Nivel (<i>Acid+</i> , <i>Peracid</i> , <i>Acid+Demî</i>) - Nivel (<i>Alca-</i>)
Produção horária	Até 30 hL de produto permutado (por coluna)
Tubagens	- DIN 40 para entrada Vinho - DIN 40 para saída Vinho - DIN 40 para entrada Água - DIN 40 para descarga com opção de preparação para neutralização dos regenerantes
Bombas	- 1 (uma) autoferrante, para Permuta-Vinho, caudal máximo - 60 hL/h; - 1 (uma) para regeneração, caudal máximo 17 hL/h; - 1 (uma) autoferrante, para enxaguamento, caudal máximo - 60 hL/h
Bombas para Regenerantes	- 3 (três) bombas pneumáticas para <i>Acid+</i> <i>Alca-</i> e <i>Peracid</i> com caudal máximo 1.500 L/h (+ válvula de segurança para <i>Acid+</i>)
Caudalímetros	- 2 (dois)
Pressostatos Digitais	- 2 (dois)
Detetores eletrónicos de fluxo	- 3 (três)
Eléttrodos para deteção de pH	- 2 (dois)
Sondas de Temperatura	- 2 (duas) PT100
Quadro elétrico	- Interruptor geral - Botão paragem de emergência - Botão habilitação (ligar) - Botão desligar alarmes - Campainha para alarmes - 3 (três) Salva-motores
Monitor <i>Touch Screen</i> 10"	- PLC Mitsubishi com possibilidade para ligação Ethernet - <i>Modem GSM</i> - 2 (dois) Inverter - 2 (dois) medidores de pH com sistema de leitura também - para mostos amuados

(Presentazione StabyMatic 500 - AEB pdf)

Anexo V: Equipamento para determinação da estabilidade tartárica e
Unidade de medição.



Cavallucci (2006)

Anexo VI: Poster "A estabilização tartárica de vinhos" (Apresentado no 9º Simpósio de vitivinicultura do Alentejo – Évora/2012)

¹ Aluna da Mestrado de Viticultura e Enologia, Universidade de Évora

² Instituto Nacional de Investigação Agrária e Veterinária, I.P., IIAESTSA, Unidade de Investigação de Viticultura e Enologia, Quinta da Alameda, 2565-101 São Portos, Portugal

³ ICAM - Instituto de Ciências Agrárias e Ambientais Mediterrâneas, Universidade de Évora, Núcleo da Mitra, Av. 94, 7002-554 Évora, Portugal

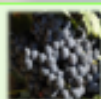
Introdução

A precipitação do ácido tartárico por cristalização espontânea é um fenómeno imprevisível, podendo ocorrer durante a vinificação, estágio, ou depois do enchimento. Tornam-se assim essenciais os tratamentos de estabilização tartárica a que o vinho é sujeito. A pretensão de evitar a ocorrência da precipitação de cristais em vinhos embalados, prende-se com o facto desta ser encarada pelo consumidor como um fator depreciativo, mesmo sem alteração das características organolépticas do produto. Assim, garantir uma perfeita estabilidade físico-química dos vinhos, tornou-se para qualquer produtor um objetivo a atingir, com a finalidade de assegurar a qualidade exigida pelo consumidor. As técnicas de estabilização tartárica mais vulgarmente aplicadas pelos enólogos são: estabilização química (adição de aditivos inibidores, que impedem a precipitação do ácido tartárico) e estabilização física (frio). Mais recentemente, a aplicação de um processo de substituição promovida por resinas de troca de iões, com recurso a permutadores catiónicos, abriu um novo campo de ação alternativa nos processos de estabilização tartárica. O presente estudo contemplou a avaliação da estabilidade tartárica de vinhos tintos sujeitos aos tratamentos físico, químico e de substituição, pretendendo-se verificar o seu efeito sobre algumas das suas características.

Material e Métodos

1 - Vinhos

Foram utilizados 4 vinhos tintos diferentes, da casta Aragonez, da campanha de 2012. Os ensaios de estabilização tartárica foram efetuados após a fermentação malolática.



2 - Determinação do Teor em Ácido Tartárico

HPLC: Amostras diluídas em H₂PO₄ 1N e filtradas. Corrida isocrática com H₂PO₄ 3 x 10⁻³ M, fluxo de 0,6 mL min⁻¹; coluna RP18 LÉROSPHER da Merck; detecção a 210nm. Recta de calibração com 5 pontos, obtendo-se R² = 0,9997.

3 - Determinação do Teor em Cálcio e Potássio

Espectrofotometria de Absorção Atómica com chama. Métodos CIV (2012) (CIV-MA-AS322-02) e CIV (CIV-MA-AS322-04).

4 - Determinação da Estabilidade Tartárica

Teste Minicontacto. Check-Stat Alfa 2006 Thunder (Delta Acqua). Método segundo Cavallucci (2006). Medição direta no vinho à temperatura de 0°C, com a adição de bitartarato de potássio.



5 - Determinações Espectrofotométricas

Os teores em polifenóis totais, flavanóis totais, flavanóis não antocianínicos e antocianinas totais foram determinados segundo Di Stefano et al. (1989). A intensidade e tonalidade da cor foram determinadas segundo Glories (1984) e Sudraud (1958).

Discussão dos Resultados

Os teores em ácido tartárico aumentaram significativamente nos vinhos tratados com resinas e diminuíram nos vinhos tratados pelo frio. A adição do ácido metatartárico não alterou significativamente os teores de ácido tartárico dos vinhos, exceto no vinho 4 (fig. 1).

A acidez total diminui com a aplicação de frio e os vinhos tratados com as resinas apresentaram valores inferiores de pH (fig. 2).

Relativamente à estabilidade tartárica, a aplicação de ácido metatartárico, e o tratamento por resinas, conduziram a vinhos estabilizados. Já a aplicação do frio deu origem a vinhos instáveis (fig. 3).

Nos vinhos tratados com as resinas verificou-se:

- os teores dos principais catiões, Ca e K, diminuíram comparativamente às amostras testemunha (fig. 4);
- observou-se uma diminuição da intensidade e aumento da tonalidade da cor (fig. 5);
- Verificaram-se ligeiras diminuições no teor em flavanóis totais e não antocianínicos (fig. 6).

Conclusões

A aplicação de resinas de troca iónica para a estabilização tartárica de vinhos tintos, demonstrou ser uma tecnologia com interesse, conduzindo a vinhos estáveis, originando uma diminuição do pH, altamente benéfica para a estabilidade e conservação dos vinhos ao longo do tempo. Esta técnica não provocou alterações significativas na composição fenólica dos vinhos mas originou modificações na cor tornando-a mais intensa e viva.

Delineamento Experimental



Resultados



Figura 1 - teores em ácido tartárico (g L⁻¹)

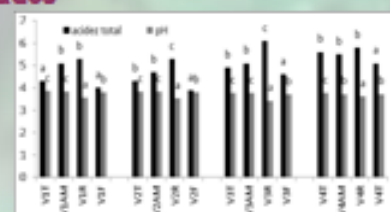


Figura 2 - acidez total (g H₂T L⁻¹) e pH

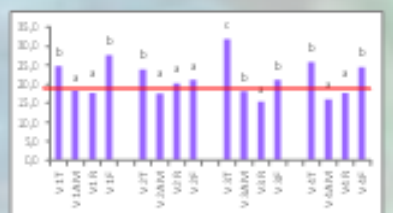


Figura 3 - variação da condutividade obtida no teste de minicontacto (µS)

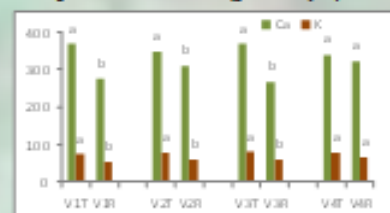


Figura 4 - teores em cálcio e potássio (mg L⁻¹)

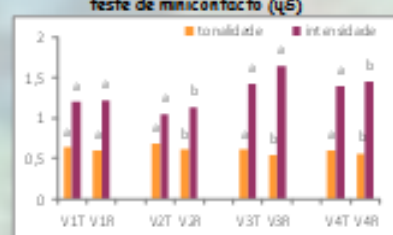


Figura 5 - intensidade e tonalidade da cor

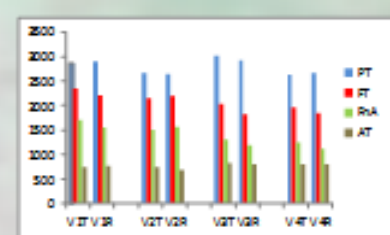


Figura 6 - teores de polifenóis totais, flavanóis totais, flavanóis não antocianínicos e de antocianinas totais (mg (+)catequina L⁻¹)